

SÉRIE A, N° 4071

N° D'ORDRE :

4922

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

le grade de DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean FOREST

1^{re} THÈSE : CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE CIMENTS LIÉS PAR L'ACIDE
ORTHOPHOSPHORIQUE ET A L'ÉTUDE DE CERTAINS PHOSPHATES
D'ALUMINIUM.

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12/12/63 devant la Commission d'examen.

MM. WYART, *Président.*

BÉNARD, }
CURIEN, } *Examineurs,*

LAFUMA, *Invité.*

~~12 DEC 1962~~

12 DEC 1963

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

le grade de DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean FOREST

1^{re} THÈSE : CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE CIMENTS LIÉS PAR L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE ET A L'ÉTUDE DE CERTAINS PHOSPHATES D'ALUMINIUM.

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. WYART, *Président.*

BÉNARD, }
CURIEN, } *Examineurs,*

LAFUMA, *Invité.*



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Professeurs

Doyen..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supér.	MALAVARD	T	Aviation (techniques aéronautiques).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	NORMANT	T	Chimie organique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
TEISSIER	T	Zoologie.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
AUGER	T	Physique quantique et relativité.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
MONNIER	T	Physiologie générale.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	CHADEFAUD	T	Botanique.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SALEM	T	Mathématiques générales.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
COULOMB	T	Physique du globe	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
DRACH	T	Zoologie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dy-
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).			namique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.	PISOT	T	Technique mathém. de la physique.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	ROCH	T	Géologie.
LUCAS R.	T	Recherches physiques.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
MORAND	T	Physique Enseignement.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	RIZET	T	Génétique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	Mme TONNELAT ...	T	Physique théorique.
PETIT	T	Biologie maritime.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphér.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
GALLIEN	T	Embryologie.	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
EICHHORN	T	Botanique.	BRUSSET	T	Chimie systématique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mlle CAUCHOIS ..	T	Chimie physique.			(Orsay).
THELLIER	T	Physique du globe.	Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	Mme HUREL-PY ...	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
PONCIN	T	Mécanique générale.	BRUN	T	Mécanique théorique des fluides.
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.	LEDERER	T	Chimie biologique.
QUELET	T	Chimie organique.	Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).
CAGNIAD	T	Géophysique appliquée.	Mme LELONG	T	Mathématiques II (E.N.S.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	COTTE	T	Physique électricité.
JUNG	T	Pétrographie.	DUBOIS J.-E.	T	Chimie organique.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
WIEMANN	T	Chimie organique et structures.	MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste	OLMER	T	Energétique générale.
		(Orsay).	ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
AMIEL	T	Chimie générale.	BROSSEL	T	Physique atomique.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.	BUSER	T	Physiologie comparée.
J.-P. MATHIEU	T	Physique optique.	CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay).
MAY	T	Zoologie (Orsay).	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	NOIROT	T	Evolution des êtres organiques.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).	PANNETIER	T	Chimie générale.
JOST	T	Physiologie comparée.	POSSOMPES	T	Zoologie.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique	PULLMANN	T	Chimie quantique.
		mathématique.	TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
SCHARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	VILLE	T	Econométrie.

WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).	Mme CHOQUET-		
DODE	T	Chimie (Orsay).	BRUHAT..	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
FREYMANN	T	Recherches physiques.	Mlle VEIL		Physiologie générale.
GUINOCHET	T	Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).	LWOFF	T	Microbiologie.
ROLLET	T	Chimie minérale.	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).	LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
CHEVALLEY	T	Géométrie alg. et théorie des groupes.	BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).	CABANNES	T	Mécanique générale.
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	CAIRE		Géographie phys. et géol. dynamique.
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.	COMOLET	T	Mécanique des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.	CORABŒUF		Physiologie animale (Orsay).
ALLARD	T	Chimie physique.	DELLOUE		Physique de l'exosphère.
BERTHELOT	T	Physique des particules fond.	GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'atmosphère.	HOULLON		Biologie animale (P.C.B.).
Mme ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.	JULLIEN J.		Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).	MALGRANGE	T	Technique math. de la physique (Orsay).
M. JULIA	T	Etudes des molécules naturelles complexes.	OLIVIER		Antropologie.
LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
MAGAT	T	Physico-chimie des radio-éléments.	BLANC-LAPIERRE ..	T	Physique (E.N.S.) (Orsay).
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.	CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).	SAMUEL	T	Mathématiques (E.N.S. féminines).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
CHARLOT	T	Chimie analytique.	THIRY	T	Mécanique céleste.
LEMÉE	T	Physiologie végét. (B.M.P.V.) (Orsay).	ABELES		Physique (S.P.S.C.N.).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).	AMAT		Physique (P.C.B.).
CHATELET M.	T	Chimie (P.C.B.).	AUBOIN		Géologie.
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).	Mme BENOIT-GUEUTAL		Physique nucléaire et radioactivité.
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).	BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-s.-Mer).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	BRUHAT	T	Mathématiques (M.P.C.).
BERTHEIN	T	Electronique (Orsay).	BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).	CHABBAL		Physique (M.G.P.) (Orsay).
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et méc. physique.	DEHEUVELS	T	Mathématique Propé (Orsay).
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.	D'ESPAGNAT		Physique théorique (Orsay).
FRANC	T	Biologie animale (P.C.B.).	FURON		Géologie (S.P.C.N.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	Mme GANS	T	Génétique.
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.	GENÈVES		Biologie végétale (P.C.B.).
ACHER		Chimie biologique (Orsay).	GUILBERT		Physique (C.U.S. Orléans).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).	HUPE		Pétrographie.
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).	HOLLANDE	T	Biologie générale.
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.	LIONS	T	Analyse numérique.
BOURREAU		Botanique.	MAITTE		Chimie (P.C.B.).
CURIE D.		Physique (M.G.P.).	MEYER		Physique propédeutique.
DURAND-DELGA	T	Géologie.	NICOLAS		Géologie appliquée.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).	PANIGEL		Biologie générale.
HELLER	T	Physiologie végétale.	RAVIER		Pétrographie.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.	ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).	ROUBINE		Electronique.
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).	SILBER	T	Chimie (P.C.B.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliq. à la chimie théor. et à la phys. nucléaire.	UEBERSFELD	T	Electronique.
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.).	YVON	T	Théories physiques.

Le Secrétaire général..... R. POULLAIN

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur J. WYART, membre de l'Institut, à qui je suis heureux d'exprimer ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

M. le Professeur H. CURIEN a bien voulu suivre avec intérêt l'évolution de ces recherches et en tirer un nouveau sujet de thèse de Doctorat d'Etat, qu'il a confié à M. J. BORENSZTAJN, Ingénieur E.N.S.C.P. Je le prie d'agréer mes sincères remerciements.

Je tiens à dire toute ma reconnaissance à M. le Professeur H. LAFUMA, Directeur du C.E.R.I.L.H., pour toutes les suggestions qu'il m'a fournies, et la diffusion qu'il a bien voulu réserver à ce travail dans la Revue des Matériaux de Construction.

J'exprime ma vive gratitude à la Direction Générale des Etablissements Poliet et Chausson, où je suis employé, qui m'a autorisé à entreprendre une thèse et accordé, de plus, des facilités de temps.

Pour l'intérêt et l'aide précieuse qu'il a apportés à mon travail, je désire remercier mon camarade et ami, M. A. RIMSKY, Maître de Recherches au C.N.R.S. Je remercie aussi la Direction du CERCHAR, MM. B. IMELIK, Maître de Recherches au C.N.R.S., des spectres I.R. et des mesures de surface spécifique B.E.T., qu'il a bien voulu entreprendre ; P. DUCROS, Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble, pour ses essais en résonance magnétique nucléaire des ciments d'alumine et de glucine ; P. LONGUET, Chef de la Section physico-chimie du C.E.R.I.L.H., pour ses intéressantes suggestions ; E. DEMOULIAN, Chimiste aux Ets Poliet et Chausson, qui a entrepris les analyses chimiques des verres et des différents phosphates d'aluminium cristallisés.

Mes remerciements s'adressent aussi à toutes les personnes attachées au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, pour l'aide et l'amitié qu'elles m'ont accordées.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1

- 1.1 - Partie descriptive : Recherche des différents ciments.**
 - 1.1.1 - Méthodes d'investigation.
 - 1.1.2 - Exposé des résultats.
 - 1.1.2.1 - Nomenclature des différents ciments.
 - 1.1.2.2 - Remarques.
 - 1.1.3 - Interprétation.
- 1.2 - Caractéristiques et propriétés de certains liants.**
 - 1.2.1 - Corps purs et minéraux.
 - 1.2.2 - Laitiers basiques de haut fourneau.
 - 1.2.3 - Verres.
 - 1.2.3.1 - Verres de composition quaternaire.
 - 1.2.3.2 - Verres fluophosphatés.

CHAPITRE 2

- 2.1 - Etude de l'acide orthophosphorique.**
 - 2.1.1 - Propriétés physico-chimiques.
 - 2.1.2 - Propriétés structurales.
- 2.2 - Investigation générale des ciments.**
 - 2.2.1 - Résultats obtenus.
 - 2.2.2 - Interprétation.
- 2.3 - De la vitesse de prise des verres silicatés fluo-phosphatés.**
- 2.4 - Conclusions.**

CHAPITRE 3

- 3.1 - Caractéristiques du ciment d'alumine.**
- 3.2 - Etude cinétique.**
- 3.3 - Investigation par des méthodes thermiques.**
- 3.4 - Données optiques.**
- 3.5 - Détermination de la composition du colloïde.**

CHAPITRE 4

- 4.1 - Rappel de la théorie de l'analyse généralisée de Fourier.**
- 4.2 - Technique expérimentale et analyse de Fourier, appliquée aux ciments d'alumine et de glucine hydratées.**
- 4.3 - Etude critique des résultats.**

CHAPITRE 5

- 5.1 - Préparation et propriétés de différents orthophosphates.**
 - 5.1.1 - AlPO_4 hydraté amorphe.
 - 5.1.2 - Orthophosphates d'aluminium cristallisés.
 - 5.1.2.1 - Préparation.
 - 5.1.2.2 - Propriétés.
- 5.2 - Etude aux R.X.**

CONCLUSIONS GÉNÉRALES



BIBLIOGRAPHIE

Contribution à la connaissance de ciments liés par l'acide orthophosphorique et à l'étude de certains phosphates d'aluminium

par Jean FOREST

INTRODUCTION

Toute tentative pour expliquer la qualité de liant qui s'attache à certains produits anorganiques pulvérulents ne pourrait être exposée sans rappeler les travaux de H. LE CHATELIER. Ce savant formula en 1887 une théorie sur la prise du plâtre et des ciments Portland.

Il montra que, mélangés avec de l'eau, de telles matières forment des solutions métastables abandonnant des composés cristallins hydratés. La désaturation résultante favorise à nouveau la dissolution et les réactions se poursuivent jusqu'à épuisement, d'autant moins vite d'ailleurs qu'elles sont de plus en plus freinées par la présence croissante de corps précipités qui isolent les particules anhydres.

Il est connu, d'autre part, que le mélange d'une poudre de ciment dentaire silicaté avec la solution phosphorique l'accompagnant donne une pâte plastique se transformant en un solide peu soluble dans l'eau, dont le durcissement rapide favorise le développement de

propriétés mécaniques importantes. Bien que certains auteurs (1) admettent la formation d'un colloïde double de silice et de phosphate d'aluminium liant les grains les uns aux autres, la nature exacte des réactions conduisant à la prise et des produits non cristallins qu'elles engendrent, est mal connue.

*
**

Le travail que nous avons entrepris a comme objet d'apporter une contribution à la recherche de nouveaux liants et à la connaissance de leur mécanisme de prise, sachant qu'ils sont gâchés, comme les précédents, avec une liqueur phosphorique et ne forment pas d'hydrates cristallisés. Il comprendra, groupé en une seconde partie, l'énoncé des modes de préparation comme des propriétés de différents phosphates d'aluminium, dont certains seront mis en parallèle avec l'un des ciments particulièrement étudié.

CHAPITRE 1

Avant d'aborder la partie propre à ce chapitre, il paraît opportun de définir deux termes fréquemment utilisés.

Le liant : est appelé ainsi un produit pulvérulent, cristallisé ou non, qui, gâché avec un liquide approprié, forme une pâte se transformant en un solide.

La prise : elle découle de réactions chimiques irréversibles, dont l'avancement entraîne une augmentation de viscosité par suite de la formation de composés adhérents et favorise le passage vers un état de rigidité élevé.

1.1 - Partie descriptive : Recherche des différents ciments

1.1.1 - Méthodes d'investigation

La matière vitreuse assurant la cohésion d'une pâte solidifiée, éloigne les ciments que nous avons recherchés des liants hydrauliques, toujours cristallisés. De plus, dans le cas général, l'eau détruit la prise mais n'altère plus le produit durci.

Les ciments dentaires silicatés qui doivent séjourner

dans la cavité buccale après leur mise en place, présentent des propriétés analogues.

Leurs caractéristiques techniques font l'objet, tout au moins aux U.S.A., de la spécification n° 9 de l'American Dental Association dans laquelle la détermination du temps de prise retiendra notre attention.

Les essais concernant cette mesure devront être effectués entre 18 et 24° C à une humidité relative comprise entre 55 et 75 %. De même, la technique de préparation du mélange sera celle indiquée sur les emballages contenant le ciment.

En premier, il faut chercher, en répétant trois fois l'opération, la valeur moyenne de la quantité de poudre à incorporer dans 0,4 cm³ de liquide, pour qu'un volume de 0,5 cm³ de pâte, disposé sur une plaque de verre et recouvert, deux minutes après le début du mélange, par une seconde pesant 20 g environ, s'étale au bout de 8 mn de conservation sous une charge totale de 120 g, en un disque de 25 ± 1 mm de diamètre.

Puis, connaissant le rapport poudre/liquide qui définit la consistance standard, une pâte de ciment est préparée. Elle sert à remplir un anneau de 5 mm de hauteur et de 10 mm de diamètre, placé sur une plaque plane. Deux minutes après le début du mélange, l'ensemble est introduit dans une atmosphère à 100 % d'humidité relative et à 37° C. Une aiguille de Vicat pesant 454 g et présentant une extrémité d'un diamètre de 1,06 mm est descendue à intervalles fréquents jusqu'à toucher la surface du ciment.

Le temps de prise est celui écoulé depuis le début du mélange jusqu'au moment où l'aiguille ne marque plus la surface de la pâte. Il est arrondi à la plus proche minute.

Dans le cadre de nos travaux, sa mise en évidence est nécessaire et se détermine simplement. Une pâte, préparée en incorporant une partie de poudre à un volume de solution phosphorique, doit se solidifier après quelques heures de conservation à la température ordinaire, soit à l'air, soit en atmosphère desséchée. Il faut ensuite vérifier que le solide ne se délite pas dans l'eau distillée, lorsque le mélange a été effectué dans des proportions correctes, et constater par les R. X. la formation de halos diffus.

La conduite des recherches a été guidée par le fait que les ciments dentaires silicatés contiennent une forte proportion d'alumine, comme il ressort d'analyses chimiques, publiées par W. SOUDER et G.C. PAFFENBARGER (2), dont nous ferons emploi ultérieurement. Elle s'appuie également sur le travail de W.D. KINGERY (3) dans lequel il indique que des mélanges d'alumine ou de glucine hydratées et d'acide phosphorique font prise, sans qu'il soit possible de déceler de cristallisation.

1.1.2 - Exposé des résultats

1.1.2.1 - Nomenclature des différents ciments

Parmi les corps simples, nous avons constaté que

font prise des pâtes préparées par incorporation d'eau distillée à des poudres d'alumine hydratée ou de fluorure d'aluminium, additionnées d'une quantité convenable de phosphate diacide de sodium, de potassium, de calcium, voire de strontium.

Un mélange, avec une solution phosphorique, d'acide borique pulvérulent, de boëhmite, d'alumine hydratée calcinée à 700° C, d'aluminate de sodium et de calcium, dont le terme monocalcique, se comporte de façon analogue.

Il en va de même avec quelques silicates naturels et de synthèse. Ainsi, la fayalite Fe₂SiO₄, la forstérite Mg₂SiO₄, dans le cas des nésosilicates, la géhlénite Ca₂Al₂SiO₇, l'akermanite Ca₂MgSi₂O₇, appartenant aux sorosilicates, puis l'anorthite préparée par synthèse CaAl₂Si₂O₈, et la néphéline NaAlSi₃O₈, parmi les tectosilicates.

Enfin, trois nouveaux types de substances, cristallisées ou non, présentent la même propriété de prise :

— les laitiers basiques de haut fourneau, bien que se forme parfois un phosphate de calcium CaHPO₄ · 2 H₂O, décelable aux R. X., dont la présence cependant n'explique pas à elle seule le mécanisme de la prise ;

— dans une série de verres calcosodiques, élaborés de façon à faire varier $\frac{\text{Si}^{4+}}{\text{Al}^{3+}}$ avec $\frac{\text{Si}^{4+}}{\text{Na}^{+}}$ et $\frac{\text{Si}^{4+}}{\text{Ca}^{2+}}$ respectivement voisins de 2 et 3,1, seuls prennent ceux pour lesquels le premier rapport est inférieur à 3 ;

— puis des verres comprenant, en plus des éléments précédents, du fluor et du phosphore.

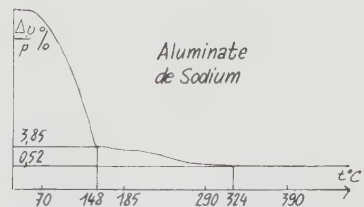
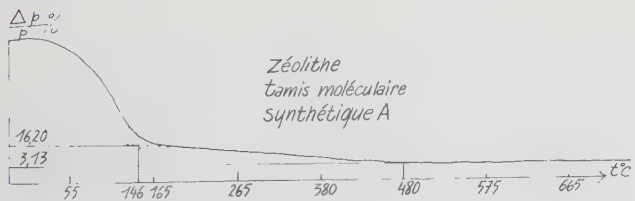
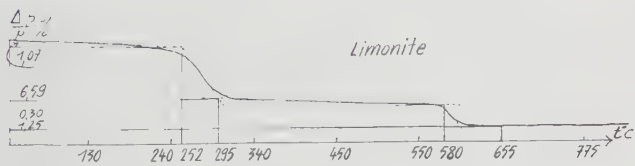
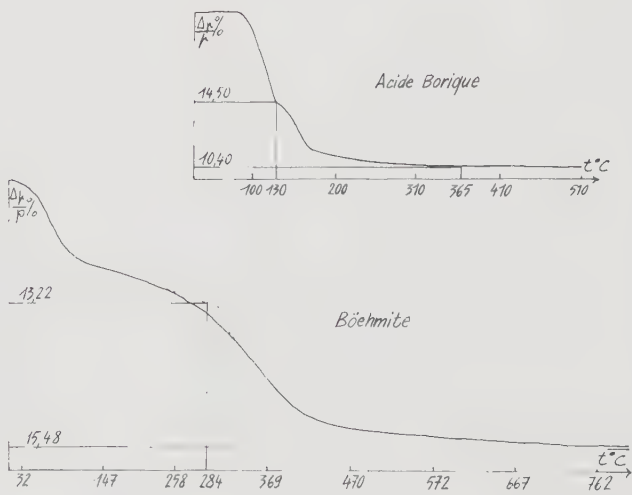
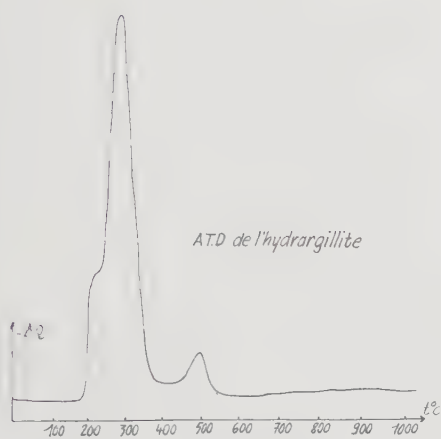
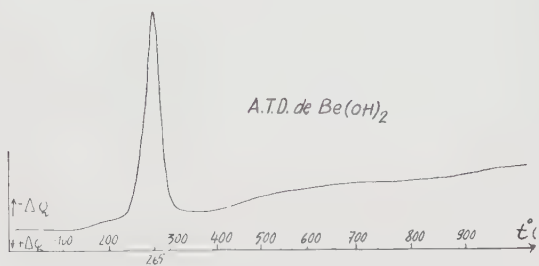
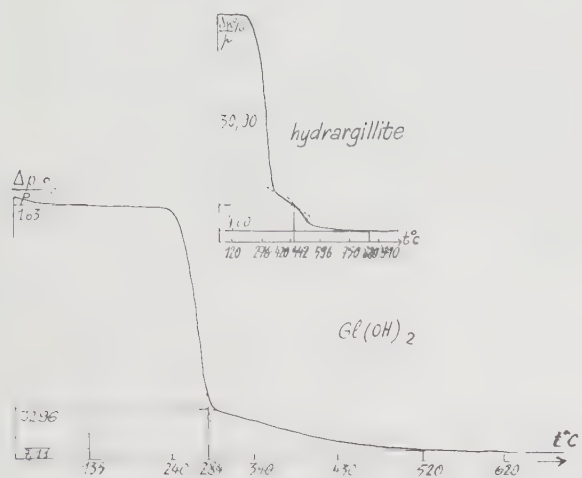
1.1.2.2 - Remarques

La vitesse de prise qui sera étudiée à l'aide des verres silicofluophosphatés peut atteindre une valeur assez élevée pour gêner le gâchage. Tel est le cas de l'acide borique B(OH)₃, des laitiers basiques et des verres aluminosilicocalcosodiques.

La pâte formée d'eau distillée et d'alumine hydratée enrichie de phosphate d'ammonium NH₄H₂PO₄ ne prend pas. Le mélange de fluorure d'aluminium et de solution phosphorique non plus. A base d'oxyde de fer, il donne un solide se délitant dans l'eau et, avec la limonite, précipite parallèlement un corps amorphe blanc qui est l'orthophosphate FePO₄ hydraté.

D'autres silicates ont été essayés. Du groupe des péridots, l'olivine (Mg, Fe)₂SiO₄ forme un solide ne résistant pas à l'action de l'eau. La phénacite Be₂SiO₄, le zircon ZrSiO₄, ne réagissent pas avec l'acide phosphorique. L'orthosilicate de calcium γ-Ca₂SiO₄, la willémitte Zn₂SiO₄, engendrent respectivement des phosphates de calcium et de zinc. Le pyrope Al₂Mg₃(SiO₄)₃ et le grossulaire Al₂Ca₃(SiO₄)₃ ne se révèlent pas être des liants, à l'encontre du verre de la composition du deuxième grenat. La mesure de son indice par la méthode de Becke donne 1,6, et la densité calculée par

PLANCHE 1-1



la loi de Gladstone atteint $2,64 \text{ gcm}^{-3}$ contre $n = 1,73$ et $d = 3,5 \text{ gcm}^{-3}$ pour le minéral.

Parmi les structures à base d'anneaux, de chaînes ou de feuillets, la tourmaline, la cordiérite $\text{Al}_3\text{Mg}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$, puis l'enstatite MgSiO_3 , la kaolinite, le talc et la sérécite ne font pas prise. Enfin, des aluminosilicates : la sillimanite, la mullite, des tectosilicates : l'analcime et une zéolithe de synthèse $\text{NaAlSiO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$, ne se cimentent pas sous l'action d'une solution phosphorique. Cette dernière, gélifiable par HCl , se lie cependant par l'effet des deux acides, alors que le verre obtenu par sa fusion en nécessite un seul.

1.1.3 - Interprétation

L'aptitude à faire prise n'existe, indépendamment des substances simples et vitreuses, que parmi les silicates cristallisés ne présentant pas une structure d'oxygène compacte, pour lesquels deux tétraèdres voisins sont, soit séparés, soit liés par un sommet, ou, lorsque la répartition des sites tétraédriques est équipartagée entre les atomes de silicium et d'aluminium, dans le cas d'un assemblage tridimensionnel.

Ces conditions restrictives résultent du fait que la pénétration des protons à l'intérieur de la particule est nécessaire au déclenchement des réactions chimiques. Ainsi se conçoit que le verre de la composition du grenat grossulaire, de moindre densité que le minéral, se comporte comme un liant. Par contre, la prise de l'anorthite et de la néphéline nous amène à supposer que la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} affaiblit la solidité du réseau. Cette hypothèse qui sera vérifiée au cours de l'étude des verres aluminosilicocalcosodiques, n'est pas en contradiction avec l'opinion de BRIAN MASON (4) et avec l'observation de K.J. MURATA (5) concernant leur gélification facile sous l'action d'une solution chlorhydrique.

Les liaisons définitives s'établissant à l'intérieur d'une pâte de ciment sont favorisées par l'enrichissement de la pellicule liquide qui entoure les particules de solide, en cations de petits diamètre et de charge élevée. Ils sont extraits de la couche superficielle de chaque grain et les déterminations de la fraction acide consommée comme les clichés de R.X., confirment toujours la présence du liant d'origine dans le produit solidifié.

L'atome d'aluminium, par exemple, joue un rôle déterminant, à l'encontre de celui de silicium qui n'est pas connu pour entrer en combinaison avec l'acide phosphorique, tout au moins à température ambiante. L'expérience le confirme et montre que la condition unique : $\text{Si}^{4+} < 3 \text{ Al}^{3+}$, détermine la prise des verres de composition quaternaire. Par contre, lorsque la basicité augmente, croît de même la tendance à la cristallisation.

Nous retiendrons en définitive que dans l'ensemble des matières minérales étudiées, seules se lient avec l'acide phosphorique celles qui présentent une structure perméable à ses protons et libèrent sous leur action un nombre suffisant d'atomes que nous pouvons qualifier d'actifs.

1.2 - Caractéristiques et propriétés de certains liants

1.2.1 - Corps purs et minéraux

Les premiers sont d'origine commerciale et certains des seconds ont été obtenus par refroidissement lent d'un mélange d'oxydes chimiquement purs, de la composition moléculaire voulue, préalablement porté à très haute température. L'acide borique utilisé contient 42,8 % d'anhydride d'après l'interprétation du thermogramme et la forstérite une faible proportion de MgO qui est décelée par les R.X.

Les caractéristiques, le relevé des distances inter-réticulaires des produits utilisés figurent respectivement dans les tableaux 1-1, 1,2, et sur la planche 1-1.

Pour l'emploi, ils ont été broyés de manière à ne laisser aucun refus au tamis de 4900 mailles cm^{-2} . La dimension limite des particules atteint par conséquent 90 μ .

Tableau 1-1

Corps	Perte %	A. T. P. domaine de température en °C	Nature ou composition
$\text{Al}(\text{OH})_3$	30,90 4,00	210 - 442 442 - 880	Hydrargillite
$\text{Be}(\text{OH})_2$	1,63 32,96 7,11	25 - 135 135 - 284 284 - 520	
$\text{B}(\text{OH})_3$	14,50 10,40	25 - 130 130 - 365	Contient B_2O_3
Boëhmite séchée à 110° C	13,22 15,48	25 - 285 285 - 860	Al_2O_3 , 2,28 H_2O spectre avec des raies floues
Al_2O_3 , Na_2O	3,85 0,52	25 - 150 150 - 325	
Limonite	1,07 6,59 0,30 1,25	25 - 252 252 - 295 295 - 580 580 - 655	Fe_2O_3 , 1,11 H_2O
Zéolithe tamis moléculaire A	16,20 3,13	25 - 146 146 - 480	

1.2.2 - Laitiers basiques de haut fourneau

Résidus de la fabrication de la fonte, ces matières acquièrent l'état vitreux par l'artifice de la trempe et la propriété de s'hydrater sous l'action d'une eau alcalinisée. Ils contiennent 40 à 45 % de CaO , 30 % de SiO_2 et environ 15 % de Al_2O_3 . Le complément est apporté par des éléments secondaires tels que MgO , FeO , CaS ,

Tableau 1-2

Distances réticulaires des différents liants

ti: très intense — *i*: intense — *m*: moyen — *f*: faible — *tf*, *ttf*: très et très très faible.

Al (OH) ₃ <i>d_{hkl}</i> en Å I	B (OH) ₃ <i>d_{hkl}</i> en Å I	Na AlO ₂ <i>d_{hkl}</i> en Å I	Mg ₂ SiO ₄ <i>d_{hkl}</i> en Å I	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ <i>d_{hkl}</i> en Å I	Ca ₂ Mg Si ₂ O ₇ <i>d_{hkl}</i> en Å I	Ca Al ₂ Si ₂ O ₈ <i>d_{hkl}</i> en Å I
4,76 <i>ti</i>	5,95 <i>m</i>	4,22 <i>i</i>	5,08 <i>m</i>	5,41 <i>tf</i>	5,51 <i>f</i>	6,54 <i>f</i>
4,34 <i>i</i>	3,18 <i>ti</i>	3,97 <i>tf</i>	3,86 <i>i</i>	5,00 <i>tf</i>	4,96 <i>tf</i>	5,98 <i>tf</i>
3,31 <i>f</i>	2,95 <i>f</i>	3,50 <i>tf</i>	3,70 <i>m</i>	4,16 <i>m</i>	4,19 <i>f</i>	4,22 <i>m</i>
3,19 <i>m</i>	2,54 <i>tf</i>	3,27 < <i>m</i>	3,48 <i>m</i>	3,65 < <i>m</i>	3,87 <i>tf</i>	3,79 <i>m</i>
2,45 <i>m</i>	2,24 <i>m</i>	2,94 <i>ti</i>	2,97 <i>m</i>	3,42 <i>tf</i>	3,68 > <i>f</i>	3,48 <i>f</i>
2,37 <i>m</i>		2,67 <i>i</i>	2,76 <i>i</i>	3,03 <i>m</i>	3,47 <i>tf</i>	3,26 <i>i</i>
2,28 <i>tf</i>		2,62 <i>i</i>	2,50 <i>ti</i>	2,85 <i>ti</i>	3,07 <i>m</i>	2,97 <i>m</i>
2,22 <i>i</i>	Boëhmite	2,55 <i>i</i>	2,44 <i>ti</i>	2,71 <i>f</i> large	2,85 <i>ti</i>	2,76 <i>f</i>
2,16 <i>f</i>		2,37 <i>f</i>	2,33 <i>f</i> large	2,51 <i>tf</i>	2,76 <i>f</i>	2,56 <i>m</i>
2,03 > <i>f</i>	6,01 <i>ti</i>	2,24 <i>f</i>	2,22 > <i>m</i>	2,43 < <i>m</i>	2,66 <i>f</i>	2,36 <i>tf</i>
1,98 > <i>f</i>	3,15 <i>i</i>	2,12 <i>f</i>	2,14 <i>m</i>	2,38 < <i>m</i>	2,47 < <i>m</i>	2,18 <i>f</i>
1,91 > <i>f</i>		1,95 < <i>m</i>	2,10 <i>i</i>	2,28 < <i>m</i>	2,40 <i>f</i>	2,06 <i>ttf</i>
1,79 > <i>f</i>	2,32 <i>i</i>	1,86 < <i>m</i>	2,01 <i>tf</i>	2,19 <i>tf</i>	2,33 <i>f</i>	1,98 <i>tf</i>
1,74 > <i>f</i>	1,85 <i>i</i>	1,80 <i>f</i>	1,93 <i>tf</i>	2,02 < <i>m</i>	2,29 > <i>f</i>	1,89 <i>tf</i>
1,71 <i>m</i>	1,68 <i>m</i>	1,75 < <i>m</i>	1,86 <i>tf</i>	1,99 <i>tf</i>	2,03 <i>m</i>	1,79 <i>m</i>
1,68 <i>f</i>	1,45 <i>m</i>	1,66 <i>f</i>	1,77 <i>tf</i> large	1,97 <i>tf</i>	1,99 <i>tf</i>	1,62 <i>ttf</i>
1,64 <i>tf</i> large	1,30 <i>i</i>	1,58 <i>m</i>	1,73 <i>ti</i>	1,92 > <i>f</i>	1,90 <i>f</i>	1,56 <i>ttf</i>
1,57 <i>f</i> large		1,52 <i>f</i>	1,66 < <i>m</i>	1,87 <i>f</i>	1,84 <i>f</i>	1,50 < <i>m</i>
1,45 <i>m</i>		1,49 <i>m</i>	1,63 < <i>m</i>	1,82 <i>f</i>	1,75 > <i>m</i>	1,28 < <i>m</i>
1,43 > <i>f</i>	Be (OH) ₂	1,46 < <i>m</i>	1,61 < <i>m</i>	1,75 > <i>m</i>	1,52 <i>f</i>	
1,38 <i>f</i> large	5,37 <i>tf</i>	1,45 < <i>m</i>	1,58 <i>ttf</i>	1,71 <i>f</i>	1,49 > <i>f</i>	
1,35 <i>tf</i>	3,91 <i>tf</i>	1,41 <i>f</i>	1,56 < <i>m</i>	1,62 <i>f</i>	1,46 <i>tf</i>	
1,33 <i>f</i>	3,67 <i>f</i> large	1,35 <i>i</i>	1,48 > <i>m</i>	1,50 > <i>f</i>	1,42 > <i>f</i>	
1,27 <i>tf</i>	3,57 <i>f</i>	1,30 <i>f</i>	1,47 > <i>m</i>	1,47 <i>f</i>	1,38 > <i>f</i> large	
1,25 <i>tf</i>	3,12 < <i>m</i>	1,28 <i>f</i>	1,45 <i>tf</i>	1,43 > <i>f</i>	1,31 > <i>f</i>	
1,23 <i>ttf</i>	2,66 <i>m</i>	1,21 <i>tf</i>	1,43 <i>f</i>	1,40 <i>tf</i>	1,29 <i>tf</i>	
1,21 <i>f</i>	2,41 < <i>m</i>	1,17 <i>tf</i>	1,38 < <i>m</i>	1,38 < <i>m</i>	1,24 < <i>m</i>	
	2,34 < <i>m</i>	1,12 > <i>f</i>	1,34 < <i>m</i>	1,31 <i>tf</i>		
	2,11 <i>tf</i> large		1,30 <i>f</i>	1,28 <i>tf</i>		
			1,29 <i>tf</i>	1,25 <i>f</i>		
			1,26 <i>tf</i>			
			1,24 <i>tf</i>			
			1,21 <i>f</i>			
			1,18 <i>tf</i>			

(λ = Kα Cu - 35 KV - 4 mA - Pose 3 h)

MnO et alcalis, qui modifient les conditions d'équilibre données par le système de Rankin.

En raison de la basicité qui les caractérise, ils manifestent une tendance marquée à la cristallisation par refroidissement lent et se dévitrifient facilement sous l'effet d'un recuit à 1000° C. Dans ce nouvel état, ils ne possèdent aucune propriété hydraulique. Leur valeur est donc fonction de leur aptitude à la trempe, que conditionnent la composition chimique comme la marche du haut fourneau.

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) et l'analyse thermique simple (A.T.S.) constituent l'une des méthodes d'estimation du degré de vitrosité des laitiers. La première technique, d'un usage trop répandu pour qu'il soit nécessaire d'y revenir, a été utilisée à l'aide d'un montage mis au point par G. SABATIER (6). La seconde, employée en premier dans ce domaine par R. GRÜNN (7), a été reprise par F. LECLÈRE (8).

Le principe consiste à mesurer en fonction du temps écoulé la température prise par 25 g de matière broyée,

remplissant un creuset introduit dans le laboratoire d'un petit four vertical échauffé à tension et ampérage constants. L'interprétation du graphique, tracé à partir des données précédentes, permet de déterminer le début et l'amplitude de l'effet exothermique qui accompagne la dévitrification.

Parmi les laitiers examinés, nous avons remarqué (tableau 1-3) une concordance dans le relevé de θ, tem-

Tableau 1-3

Température de dévitrification commençante en °C

Laitier	A. T. S.	A. T. D.
122 A	742	740
122 B	748	750
122 C	741	750
122 D	785	780

Fig. 1-1

A.T.S. (en haut) et A.T.D. (en bas)
de différents laitiers.

Laitier N° 1: 122-A
» N° 2: 122-B
» N° 3: 122-C

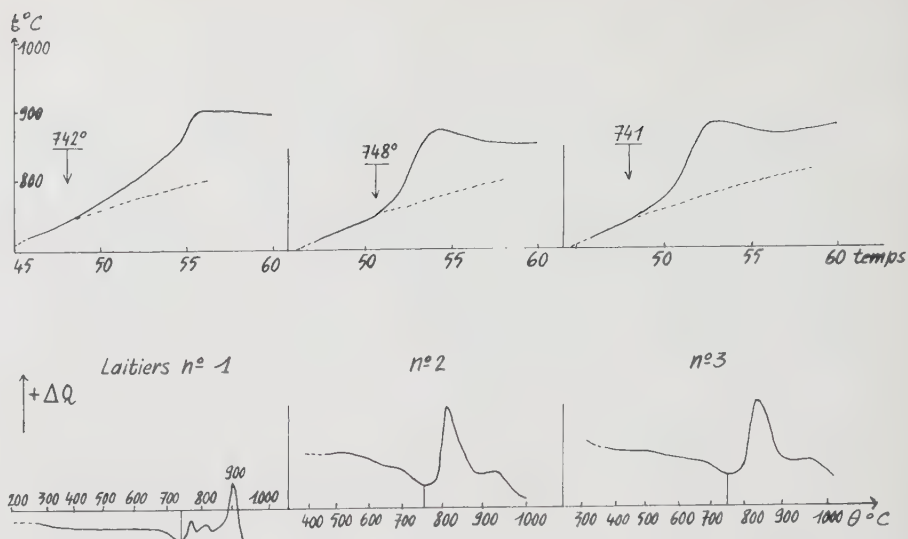


Tableau 1-4

Référ.	Provenance	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MnO	CaO	MgO	S ⁼	Pertes et non dosé	$\frac{\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}}{\text{Al}^{3+}}$	$\frac{\text{O}^{=}}{\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+}}$	θ en °C
5 M	Synthétique	36,04	13,84	n.d.	0,45	1,47	42,60	3,65	1,08	0,42	3,02	3,35	745
6 M	»	32,26	17,75	»	0,61	1,47	43,90	4,06	1,16	—	2,44	3,50	754
22 M	»	35,04	14,16	»	0,58	1,50	36,92	10,25	1,22	—	3,16	3,46	742
16 M	»	31,34	13,75	»	0,74	2,83	43,36	5,59	1,60	0,33	3,20	3,66	750
17 M	»	32,01	11,35	»	0,60	1,60	49,57	4,54	0,95	—	4,38	3,74	792
18 M	»	32,22	9,55	»	0,46	1,50	51,22	4,04	0,60	—	5,33	3,79	783
19 M	»	29,10	9,95	»	0,73	2,17	53,37	4,00	0,75	—	5,25	4,01	750
26 M	»	42,44	8,32	»	0,45	1,50	40,47	4,40	1,41	0,56	4,85	3,41	775
27 M	»	45,50	9,65	»	1,30	3,50	35,01	3,81	0,98	—	3,64	3,01	750
28 M	»	49,38	9,92	»	0,71	1,30	33,73	3,25	0,80	0,46	3,38	2,86	750
29 M	»	36,15	7,75	»	0,70	7,31	43,61	3,50	1,25	—	5,60	3,52	742
30 M	»	33,95	13,75	»	0,69	1,81	44,20	4,33	2,97	—	2,99	3,46	750
1 M	haut fourneau	33,77	16,01	»	0,60	1,23	42,06	5,67	1,06	—	2,74	3,46	750
21 M	»	33,37	12,70	»	1,11	1,29	42,00	6,81	1,64	0,63	3,49	3,52	737
9 P	»	30,20	9,64	0,38	2,05	0,93	48,00	4,66	2,46	+0,80	4,74	3,75	772
10 P	»	32,20	15,18	—	1,46	0,93	46,40	3,10	0,96	+0,80	2,95	3,56	765
15 P	»	32,70	17,66	0,38	0,68	0,74	41,50	4,02	1,31	+1,50	2,31	3,42	748
26 P	»	31,80	12,50	0,70	2,70	0,46	46,40	2,19	1,27	+1,80	3,44	3,58	750
23 P	»	32,10	15,50	0,60	0,99	0,84	45,50	2,95	1,13	+1,45	2,80	3,54	732
7 P	»	34,40	13,48	0,32	1,08	0,74	45,80	3,24	0,80	+0,85	3,30	3,50	760
27 P	»	33,00	16,63	0,45	1,90	0,65	46,20	2,74	1,10	+1,50	2,64	3,52	722
12 P	»	36,20	9,60	0,40	1,98	0,75	46,40	2,90	1,17	+0,60	4,59	3,70	762
6 P	»	34,10	12,62	0,34	2,37	0,37	45,86	2,80	0,90	+0,80	3,48	3,52	762
18 P	»	33,40	12,64	0,48	1,51	0,60	44,40	2,28	0,90	+1,40	3,32	3,48	738
19 P	»	32,90	12,94	0,49	1,60	0,65	47,00	2,17	1,04	+0,90	3,16	3,54	742
24 P	»	31,40	14,87	0,58	1,75	1,20	46,40	2,48	1,10	—	2,94	3,65	742
25 P	»	31,50	13,38	0,50	1,90	0,74	47,70	2,15	1,23	+1,20	3,31	3,62	755
A	Belge	32,92	14,33	n.d.	0,84	0,87	44,86	4,75	0,30	1,78	3,24	3,59	748
B	»	32,04	13,71	»	1,51	1,12	44,64	3,67	0,33	1,40	3,27	3,60	750
C	»	30,28	14,82	»	0,89	2,04	44,82	5,14	0,32	1,16	3,16	3,71	757
D	Polonais	35,85	9,41	0,40	1,05	0,92	42,33	7,20	0,97	1,50	4,90	3,50	771
E	Japonais	34,20	8,08	n.d.	0,65	0,60	46,40	5,60	1,32	—	5,85	3,58	801
F	Français	33,60	14,90	0,46	1,18	0,40	41,40	4,71	0,99	0,50	2,83	3,44	740
G	»	30,62	16,85	0,59	1,77	—	42,36	5,68	—	—	2,71	3,60	735

Composition chimique des laitiers :

- Les références propres à chaque auteur sont respectées et, pour faciliter la distinction, l'initiale de leur nom propre est ajoutée.
- Nous admettons qu'il y a uniformément 0,45 % de TiO₂, déduits sur la teneur en Al₂O₃, dans les laitiers où cet élément n'est pas dosé.
- E contient en outre 0,49 % de P₂O₅ et 0,10 % de SO₃.
- F: 0,07 % de SO₃.
- CaO correspondant à Ca S n'a pas été compté pour le calcul de $\frac{\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}}{\text{Al}^{3+}}$

d'un nouveau minéral (fig. 1-3).

Or, lorsque le rapport $\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{Al}^{3+}}$ s'amenuise,

le point figuratif du laitier (fig. 1-4 et tableau 1-5), supposé ternaire par esprit de simplification, tend en valeur statistique, aux variations près de SiO_2 compatibles avec la basicité voulue, à se déplacer du champ de stabilité de $\alpha - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ vers celui de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, en franchissant la ligne eutectique.

Nous pouvons donc admettre, par analogie avec le cas précédent, que la corrélation trouvée résulte de cette transition.

Vue sous un angle pratique, et sachant que les laitiers à haute teneur en alumine sont appréciés du technicien, la connaissance de θ pourrait constituer l'une des bases de prévision de leur valeur hydraulique, comme le soutient F. LECLÈRE. Cette remarque, qui méritait d'être

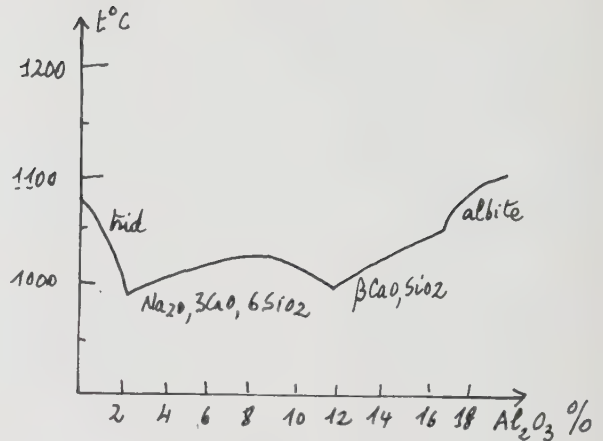


Fig. 1-3
(D'après G.W. Morey)

Fig. 1-4
Partie utile du diagramme
de Rankin.

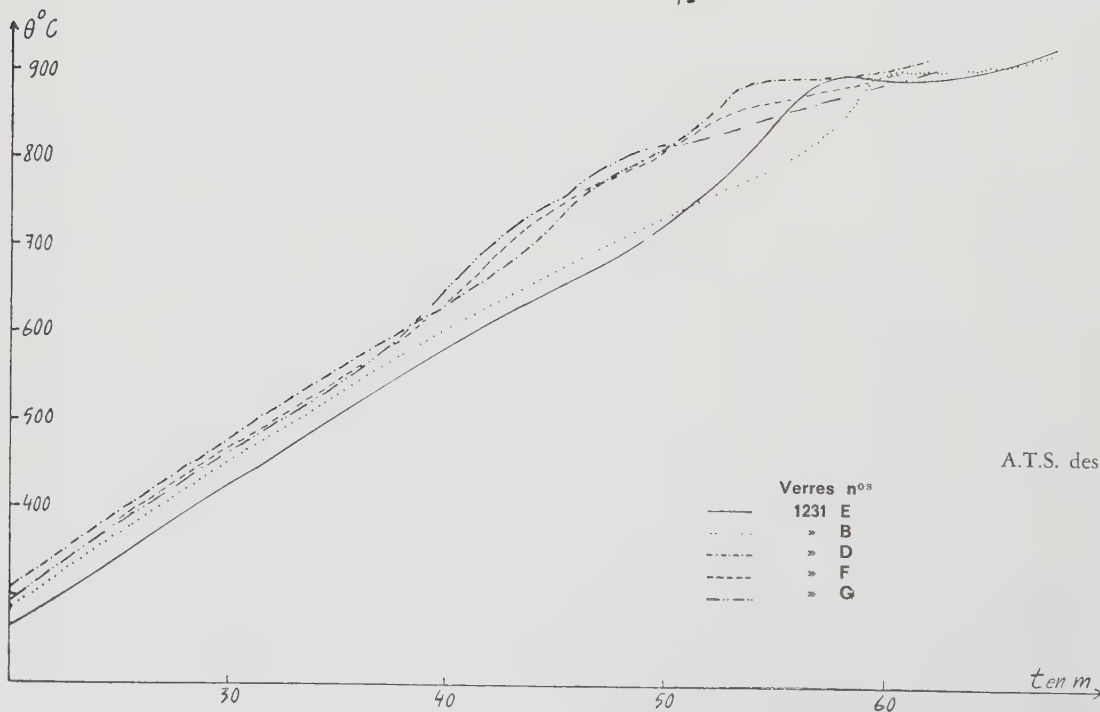
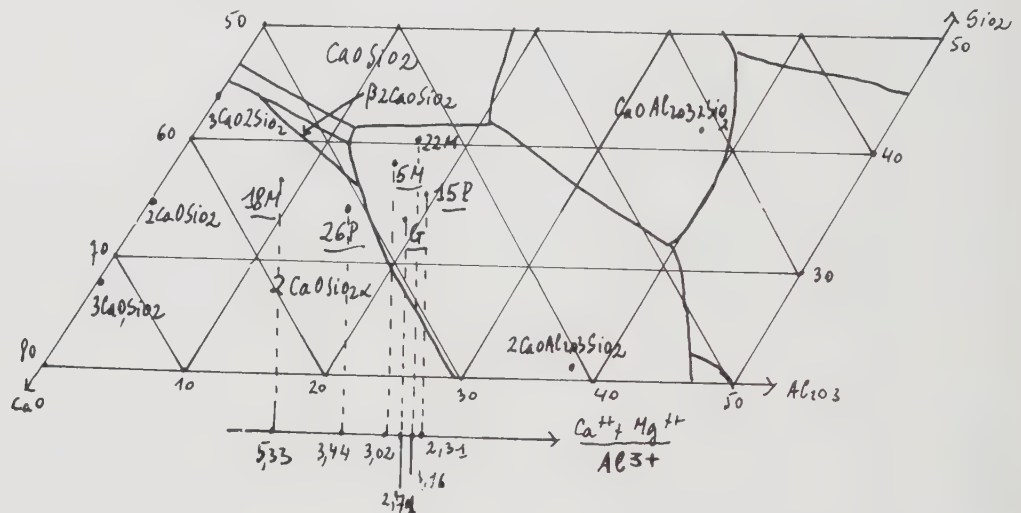


Fig. 1-5
A.T.S. des verres quaternaires.

Tableau 1-5

Composition des laitiers rapportée aux trois éléments

Référence	18 M	26 P	22 M	5 M	G	15 P
SiO ₂	35	35	41	39	34	36
Al ₂ O ₃	10	14	16	15	19	19
CaO	55	51	43	46	47	45
Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺	5,33	3,44	3,16	3,02	2,71	2,31
Al ³⁺						

exposée, s'accorde avec les conclusions de l'étude de F. KEIL et F.W. LOCHER, sur les propriétés hydrauliques des verres du système CaO-SiO₂-Al₂O₃ (14). Ces auteurs montrent en effet que l'activation au clinker des produits contenant MgO repousse le domaine des hautes résistances à la compression vers les proportions élevées de Al₂O₃.

Le laitier n° 122 H, utilisé pour les essais, présente la composition suivante :

P.F.	0,50	MgO	4,71
SiO ₂	33,60	SO ₃	0,07
FeO	1,18	Ca S	2,23
MnO	0,40	Insoluble ...	0,75
TiO ₂	0,46	S ⁼	0,99
Al ₂ O ₃	14,90	Ca SO ₄	0,12
CaO	41,40		

Son point figuratif, dans le système de Rankin, tombe dans la plage de la géhlénite, au voisinage de la ligne CaSiO₃ - Ca₂Al₂SiO₇.

1.2.3 - Verres

1.2.3.1 - Verres de composition quaternaire

Une série de verres, calculés de manière à rendre variable le rapport $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}}$, avec $\frac{Si^{4+}}{Ca^{2+}} + \frac{Si^{4+}}{Na^{+}}$ sensiblement égaux à 3,1 et 2, a été préparée de deux façons, à partir de produits chimiquement purs : SiO₂ fondue, Al (OH)₃, CaCO₃ et Na₂CO₃. En premier, par fusion de 45 mn dans un four à gaz Meker 6 B, porté en 4 heures à 1360° C, d'une masse de 2 kg et refroidissement dans un réfrigérateur à circulation d'eau. Puis, à l'aide d'un four électrique chauffant et maintenant à 1450° C pendant 20 mn une nacelle de platine contenant 10 g de matière décarbonatée qui a été trempée à l'air en fin de palier.

Seuls, ceux élaborés en grande quantité ont été analysés. Pour les autres, nous avons admis que le risque de pertes par volatilisation était pratiquement négligeable, comme l'ont montré Hurd. W. SAFFORD et A. SILVERMAN (15), avec les conditions opératoires adoptées, très voisines des leurs. Les compositions théoriques et expérimentales, la densité sont reportées au tableau 1-6, ainsi que la température de dévitrification, l'amplitude de l'effet exothermique ΔT, déterminés par A.T.S. (fig. 1-5), en prenant soin de protéger le couple avec

Tableau 1-6
Données chimiques concernant les verres quaternaires

N° du verre	COMPOSITION													Densité gcm ⁻³	θ °C	ΔT °C	$\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}}$	$\frac{Si^{4+}}{Ca^{++}}$	$\frac{Si^{4+}}{Na^{+}}$	$\frac{O^{-}}{Si^{4+} + Al^{3+}}$
	Théorique				Expérimentale					Moléculaire										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O								
1231 A	30,70	52,10	9,30	7,90	—	—	—	—	—	0,51	0,50	0,17	0,13	—	—	—	0,50	3,07	2,00	1,86
1231 B	36,30	42,50	11,20	10,00	36,84	44,10	10,95	8,24	0,61	0,43	0,19	0,13	—	—	790	110	0,71	3,14	2,30	1,93
1231 C	45,00	28,40	14,10	12,50	44,78	29,12	13,88	12,50	0,75	0,28	0,25	0,20	—	—	694	202	1,34	3,00	1,88	1,98
1231 D	50,00	20,48	15,62	13,90	51,78	19,48	15,50	13,80	0,86	0,19	0,28	0,22	—	—	644	246	2,26	3,07	1,95	2,25
1231 E	54,20	15,35	16,47	13,98	—	—	—	—	0,90	0,15	0,29	0,23	—	—	—	—	3,00	3,07	2,00	2,30
1231 F	55,00	12,50	17,20	15,30	55,88	12,72	16,62	14,40	0,93	0,12	0,30	0,23	—	—	594	266	3,87	3,10	2,02	2,35
1231 G	60,00	4,40	18,80	16,80	58,22	6,78	18,00	16,00	0,97	0,07	0,32	0,26	—	—	558	263	7,30	3,03	1,86	2,47

Tableau 1-7

Relevé des distances réticulaires en Å
des produits 1231 dévitrifiés

A d_{hkl} en Å I		B, C d_{hkl} en Å I		D, E d_{hkl} en Å I		F, G d_{hkl} en Å I	
8,63	i	8,66	i	8,65	m	8,65	f
4,98	i	4,98	i	4,96	m	7,45	>f
4,23	i	4,37	tf	4,30	m	4,92	<m
3,85	i	4,22	i	4,13	i	4,34	m
3,47	m	3,84	i	3,82	i	4,13	m
3,25	i	3,44	f	3,70	tf	3,97	f
3,01	i	3,26	i	3,24	i	3,84	m
2,86	m	3,00	i	2,99	i	3,70	m
2,71	tf	2,91	tf	2,87	m	3,31	ti
2,55	i	2,85	>m	2,79	m	3,16	m
2,49	f	2,53	m	2,63	>m	3,11	f
2,33	ti	2,47	>f	2,56	<m	2,97	i
2,07	i	2,36	>f	2,47	>f	2,87	<m
2,02	tf	2,32	ti	2,39	f	2,79	<m
1,97	f	2,28	i	2,33	i	2,65	ti
1,92	m	2,11	f	2,29	m	2,61	ti
1,88	f	2,06	ti	2,18	f	2,56	m
1,83	f	2,02	f	2,07	m	2,47	m
1,79	f	1,97	f	2,02	f	2,33	i
1,73	i	1,91	m	2,00	m	2,29	m
1,69	f	1,88	tf	1,92	<m	2,22	m
1,65	tf	1,81	ttf	1,86	<m	2,17	m
1,60	i	1,78	tf	1,83	f	2,13	m
1,56	i	1,75	ttf	1,81	f	2,07	>m
1,52	m	1,73	<m	1,75	tf	1,97	m
1,46	m	1,68	<m	1,70	>f	1,91	f
1,43	>m	1,65	ttf	1,61	m	1,86	ti
1,40	m	1,62	ttf	1,55	i	1,83	m
1,37	i	1,61	m	1,53	<m	1,79	>m
1,34	f	1,59	>m	1,46	m	1,71	m
1,31	m	1,57	ti	1,42	m	1,65	m
1,28	m	1,52	m	1,38	<i	1,55	m
1,23	m	1,46	m	1,31	m	1,51	>m
1,22	f	1,45	ttf	1,27	m	1,48	f
1,20	m	1,42	m	1,23	f	1,42	f
1,18	m	1,39	<m	1,20	>f	1,39	m
		1,37	i	1,18	>f	1,37	m
		1,36	m			1,35	f
		1,34	f			1,32	>f
		1,30	<m			1,30	>f
		1,29	<m			1,29	f
		1,26	tf			1,28	f
		1,25	tf			1,18	>f
		1,23	<m			1,17	>f
		1,21	>f				
		1,19	<m				
		1,17	<m				
		1,15	tf				
		1,13	f				
		1,12	f				

ti : très intense — i : intense — m : moyen — f : faible
tf, tt : très et très très faible.

un tube de silice, pour éviter sa contamination.

L'accroissement de la variable $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}}$ provoque non seulement la diminution de la température initiale de dévitrification, mais encore, pour les verres D et F, l'apparition d'un double effet exothermique de caractéristiques suivantes :

N° du verre	T ₁	Δ T ₁	T ₂	Δ T ₂
1231 D	644	156	800	90
1231 F	594	186	780	80

La phase apparaissant à haute température (T₂) disparaît progressivement au profit d'une seconde naissant plus facilement. Ce résultat, lié à l'enrichissement du verre en fondants et en silice, est recoupé par les clichés de R.X.

Leur interprétation (tableau 1-7) permet de vérifier que la néphéline NaAlSi₃O₈, mise en évidence par les équidistances :

d_{hkl}	I/I ₀
4,20	80
3,86	90
3,02	100

se trouve dans toute la série des produits dévitrifiés, en proportion décroissante avec la basicité. Elle est accompagnée par : du corindon, déjà présent dans 1231 A vitreux, du silicate monocalcique CaSiO₃ :

d_{hkl}	I/I ₀
3,23	100
2,80	75
1,98	63

qui apparaît avec 1231 B et C. Puis le rapport $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}}$

croissant favorise le développement de CaNa₂SiO₄ (1231 D) et enfin celui de Na₂Ca₂(SiO₃)₃ (1231 F, G). Ces composés sont identifiés respectivement par les distances et intensités relatives :

d_{hkl}	I/I ₀	d_{hkl}	I/I ₀
2,65	100	3,36	50
1,87	50	2,64	100
1,52	60	1,87	60

1.2.3.2 - Verres fluophosphatés

Le verre 1232 A a servi, en faisant décroître le rapport $\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + Na_2^{2+}}$ tiré de sa composition, de point de départ de l'élaboration d'une série de produits vitreux non transparents, destinés à rechercher l'influence de cette variation sur le temps de prise.

Il est caractérisé par $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}} = 1, \frac{Si^{4+}}{Ca^{2+}} = 3,6, \frac{Si^{4+}}{Na^{+}} = 2,4$, les deux dernières valeurs avoisinant

celles des verres aluminosiliceux, et contient 33 centi-atome .g de F⁻, 10 de P⁵⁺, pour 100 g de matière. Comme les suivants, il a été obtenu après un maintien de 45 mn à 1360° C dans un four à gaz Meker, porté en 4 heures à cette température, suivi de refroidissement dans un réfrigérateur.

La composition moléculaire de 100 g de mélange cru est sensiblement la suivante :

SiO₂ - 0,4 Al₂O₃ - 0,08 P₂O₅ - 0,3 CaF₂ - 0,4 AlF₃ - 0,3 NaF

Le phosphore, le calcium se trouvent sous forme de AlPO₄ et CaF₂, la totalité des atomes de sodium est

introduite dans la cryolithe AlF_3 , 3 NaF, corps utilisé, de même que le précédent, comme opacifiant en technique verrière (16).

La fusion s'accompagne d'une émission continue de vapeurs riches en fluorures volatils et provoque le dépôt d'arborescences de corindon, se développant lentement sur les parois réfractaires du couvercle du four. La matière liquide change progressivement de composition chimique sous cette influence et également par suite de l'apport des éléments les plus facilement solubles du creuset d'alumine qu'elle corrode.

Une partie de la masse du verre 1232 D a été trempée dans l'eau au moment de sa coulée, pendant qu'une autre était refroidie lentement. Enfin, de manière à déterminer l'effet produit par l'augmentation du palier, 4 cuissons ont été effectuées avec le mélange cru lui correspondant.

Pour conduire les analyses chimiques, le verre est d'abord attaqué par un mélange qui chasse le fluor dans la combinaison volatile BF_4H . L'excès d'acide borique est éliminé sous forme de borate de méthyle. La silice n'est pas entraînée et peut alors être précipitée par la gélatine. Le filtrat est consacré au dosage de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$, CaO et MgO, qui sont obtenus par les techniques gravimétriques usuelles.

Puis une attaque sulfofluorhydrique est nécessaire pour P_2O_5 et Na_2O . Ces éléments sont respectivement dosés sous forme de phosphomolybdate d'ammonium et selon la méthode de P. LONGUET et L. BURGLEN (17).

Enfin, la mise en solution après fusion au Na_2CO_3 à température modérée, suivie de l'élimination de CaCO_3 , permet de précipiter le fluor par addition au filtrat de CaCl_2 à $\text{pH} = 5$. CaF_2 est transformé en sulfate qui est redissous, précipité en BaSO_4 , afin d'éliminer les risques d'entraînement possible des hydroxydes.

Dans les résultats analytiques, le fluor total a été exprimé en CaF_2 pour tenir compte de la présence de ce composé à l'intérieur des verres. Le tableau 1-8 qui les groupe comprend également les valeurs des rapports $\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2^{2+}}{\text{Al}^{3+}}$, $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}_2^{2+}}$ et celles de θ , température initiale de dévitrification, déterminée en A.T.S.

Par analogie avec les laitiers, nous avons cherché une corrélation entre θ et le rapport $\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2^{2+}}{\text{Al}^{3+}}$.

L'analyse statistique, appliquée aux 8 verres, élaborés dans des conditions identiques, a montré qu'elle est moyenne, avec un indice $r = 0,79$, significative au seuil

Tableau 1-8

Composition chimique des verres silicofluophosphatés

N° et remarques	P. F. à 1000° C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	F ₂ Ca	Total	$\frac{\text{Ca}^{++} + \text{Na}_2^{++}}{\text{Al}^{3+}}$	$\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Na}_2^{++}}$	θ °C
1232 A	2,28	37,00	31,80	7,04	0,18	0,24	0,07	8,26	12,70	99,57	0,485	1,30	516
1232 B	0,28	38,80	31,90	7,02	3,32	—	0,12	5,80	11,50	98,74	0,484	2,21	505
1232 C	0,42	40,60	29,60	7,52	3,26	—	0,10	6,11	11,40	99,01	0,517	2,00	554
1232 D	1,27	37,20	29,30	6,80	3,08	0,20	0,20	9,94	9,65	97,64	0,596	1,12	550
1232 E	0,65	37,20	28,90	7,01	7,16	0,26	0,05	8,50	9,10	98,83	0,715	1,86	570
1232 F	0,52	38,00	29,00	7,00	2,67	—	0,10	10,70	10,80	98,79	0,640	1,08	550
1232 G	1,56	40,00	25,30	6,40	2,05	0,22	0,18	13,65	9,40	98,76	0,760	0,73	582
1232 H	1,74	47,50	20,80	3,47	1,25	0,24	0,29	15,00	9,12	99,41	0,927	0,585	598
1232 D ₁ coulé dans l'eau	0,65	39,40	29,00	6,87	3,82	0,16	0,26	9,74	9,30	99,20	0,605	1,19	598
1232 D ₂ refroidiss ¹ lent	0,96	38,00	29,10	7,15	2,28	0,20	0,16	9,76	10,90	98,51	0,591	1,14	510
1232 D ₃ palier de 0 m	0,51	36,90	29,70	6,69	0,40	traces	0,53	9,58	14,40	98,71	0,595	1,24	522
1232 D ₄ palier de 20 m	0,40	37,00	30,20	6,73	0,60	»	0,21	9,81	14,00	98,95	0,599	1,20	538
1232 D ₅ palier de 40 m	0,62	36,30	31,30	6,78	3,67	»	0,13	9,64	9,70	98,14	0,563	1,22	538
1232 D ₆ palier de 60 m	0,41	36,30	32,30	6,73	4,83	»	0,01	9,64	7,95	98,17	0,542	1,21	526

de 0,05 lu sur la table de Student. La droite de régression s'écrit :

$$\theta = 461 + 144 \left[\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2^{2+}}{\text{Al}^{3+}} \right] \quad (\text{fig. 1-6}).$$

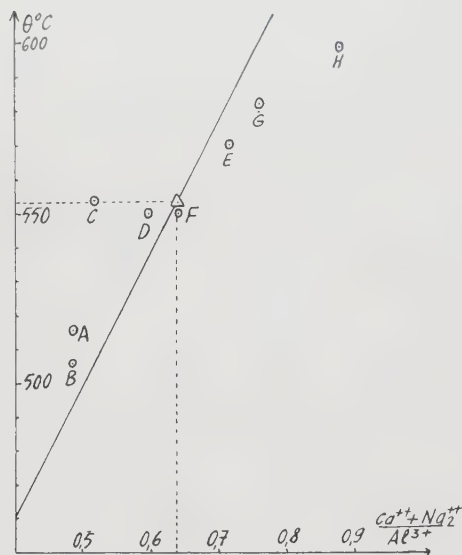


Fig. 1-6

Droite de régression.

Elle traduit la modification progressive de l'état structural du verre. Ce point est vérifié par l'étude aux R.X.

En effet, lorsque $\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2^{2+}}{\text{Al}^{3+}}$ croît, le silicate d'alu-

mine accompagnant le feldspath dans 1232 A disparaît plus rapidement que ce dernier, qui est remplacé par un feldspathoïde dans G et H.

Les intensités et les distances réticulaires, calculées à partir des clichés des produits A, B, C et D, E, F étant identiques entre elles, un seul relevé les concernant figure dans le tableau 1-9. Ce tableau ne comprend pas celui des verres 1232 D₁ dévitrifiés, dont les spectres s'identifient à D.

L'interprétation conduit aux conclusions suivantes. Le silicate d'aluminium trouvé dans A, B, C est la mullite : $3 \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2$, caractérisée par les raies 3,35 Å m, 2,20 Å m et 1,52 Å m.

Le feldspath présent dans G se reconnaît par les équidistances des plagioclases : 4,02 Å ti, 3,04 Å i, 2,51 Å i, et la néphéline qui apparaît dans H est identifiée par les raies : 4,21 Å i, 3,83 Å ti, 2,34 Å i, 1,58 Å > m.

Enfin, la fluorine CaF_2 , décelable par les raies à 3,15 Å ti, 1,93 Å i, 1,64 Å < m, 1,11 Å < m, se trouve dans tous les produits. Il en est de même de la fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, sauf peut-être pour A, B, C, où sa

caractérisation par les équidistances 2,77 Å m, 2,68 Å m, 2,63 Å m, et la série à 1,83 Å < m, 1,79 Å f, 1,77 Å m, 1,71 Å tf, paraît moins certaine.

Tableau 1-9

Relevé des distances réticulaires en Å des produits 1232 dévitrifiés

A, B, C d_{hkl} en Å I	D, E, F d_{hkl} en Å I	G d_{hkl} en Å I	H d_{hkl} en Å I
6,40 tf	6,40 m	4,92 tf	8,65 m
5,40 tf	4,37 tf	4,28 m	4,98 m
4,02 m	4,02 i	4,10 m	4,17 ti
3,74 > m	3,82 m	3,82 i	3,83 ti
3,63 < m	3,70 i	3,40 m	3,96 f large
3,35 m	3,59 m	3,24 m	3,25 ti
3,14 ti	3,42 m	3,13 m	3,13 m
2,94 < m	3,30 m	2,99 m	2,99 ti
2,79 < m	3,11 ti	2,77 ti	2,85 i
2,64 < m	3,00 m	2,68 m	2,78 < m
2,53 m	2,90 > m	2,61 f	2,67 m
2,39 f	2,72 m	2,55 tf	2,59 m
2,28 f	2,68 f	2,50 tf	2,55 m
2,20 < m	2,63 f	2,32 m	2,47 < m
2,12 < m	2,50 i	2,28 < m	2,37 f large
1,98 f	2,35 f	2,24 m	2,28 ti
1,92 i	2,31 f	2,13 f	2,06 m
1,87 f	2,19 f	2,07 < m	2,01 f
1,83 < m	2,10 m	2,02 tf	1,97 f
1,76 > f	1,98 > f	1,98 tf	1,92 ti
1,69 f	1,95 tf	1,92 ti	1,87 f
1,64 m	1,92 i	1,87 < m	1,83 f
1,60 f	1,87 > f	1,83 > m	1,78 f
1,56 tf	1,82 m	1,79 < m	1,74 m
1,52 < m	1,79 > f	1,76 < m	1,71 > f
1,49 f	1,76 m	1,74 < m	1,67 > f
1,47 f	1,74 f	1,71 m	1,63 > m large
1,43 f	1,70 m	1,63 f	1,60 > m
1,36 < m	1,63 > m	1,60 f	1,59 f
1,35 f	1,46 f	1,57 m	1,55 i
1,32 f	1,41 f	1,51 f	1,51 f
1,29 tf	1,36 m	1,49 f	1,46 m
1,27 tf	1,31 f	1,46 m	1,44 f
1,25 > f	1,29 f	1,44 m	1,42 m
1,23 tf	1,25 m	1,42 m	1,37 i
1,21 f	1,23 f	1,37 m	1,36 < m
1,18 f	1,21 > f	1,36 < m	1,33 f
1,16 tf	1,15 f	1,33 f	1,31 > f
1,14 tf	1,11 m	1,31 < m	1,27 > f
1,11 < m		1,30 f	1,25 f
		1,27 < m	1,23 f
		1,25 < m	1,21 f
		1,23 < m	1,19 > f
		1,21 < m	1,18 > f
		1,20 f	1,15 tf
		1,18 f	1,13 f
		1,14 tf	1,12 f
		1,13 tf	1,11 f
		1,11 > f	1,09 tf
		1,09 f	1,07 tf
			1,06 tf
			1,05 tf
			1,03 tf
			1,02 tf
			1,01 tf

ti : très intense — i : intense — m : moyen — f : faible
tf, ttf : très et très très faible.

CHAPITRE II

La recherche systématique a permis de dégager les règles générales auxquelles doit satisfaire une matière minérale donnée pour se lier sous l'action de l'acide phosphorique. Nous avons montré que la pénétration des protons constitue une condition première au démarrage des réactions dont l'un des effets est d'extraire des cations comme Al^{3+} , B^{3+} , Be^{2+} , Mg^{2+} ou Fe^{2+} .

La connaissance des propriétés des différents liants étudiés s'ajoutant à celle de H_3PO_4 que nous allons rappeler, va permettre l'étude du mécanisme chimique qui conditionne la prise. Le ciment d'alumine n'y figurera pas, ayant donné des résultats assez particuliers qui seront exposés au chapitre 3.

2.1 - Etude de l'acide orthophosphorique

2.1.1 - Propriétés physico-chimiques

H_3PO_4 est un triacide à fonctions inégales. Ses constantes d'ionisation, déterminées à 25°C , atteignent respectivement :

$$\begin{aligned} K_1 &= 0,7107 \cdot 10^{-2} \\ K_2 &= 7,99 \cdot 10^{-8} \\ K_3 &= 4,8 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

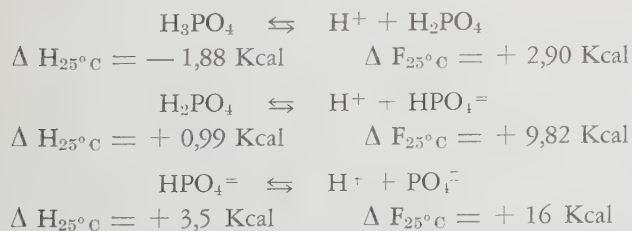
D'après R.G. BATES et S.F. ACREE (18), pK_1 et pK_2 se calculent par les équations, valables respectivement de 0 à 60°C et de 0 à 50°C ,

$$pK_1 = \frac{799,31}{T} - 4,5535 + 0,013486 T \quad (\text{fig. 2.1})$$

$$pK_2 = \frac{2073}{T} - 5,9884 + 0,020912 T$$

où T représente la température absolue ($^\circ\text{K}$).

Les chaleurs et énergies libres d'ionisation, tirées de l'ouvrage de VAN WAZER (19), révèlent que la première dissociation est exothermique à l'encontre des deux autres.



T.G. OWE BERG (20) ayant déterminé le coefficient de dissociation par l'interprétation des spectres Raman, a montré qu'il peut être calculé par les relations sui-

vantes, dans lesquelles m représente le nombre de molécules d'eau par molécule d'acide.

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{m}{2} & 0 < m < 4 \\ \alpha &= 2 + \frac{m-4}{8} & 4 < m < 12 \\ \alpha &= 3 & m > 12 \end{aligned}$$

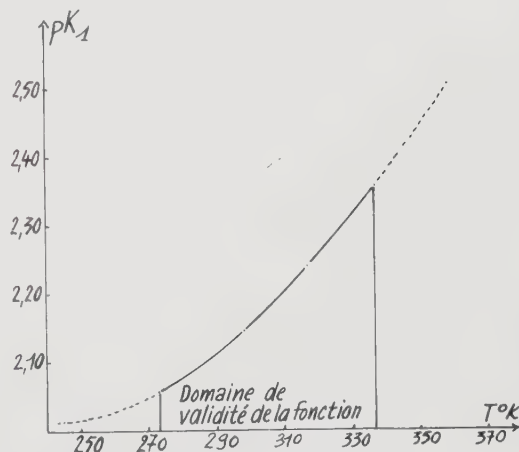


Fig. 2-1

Variation de pK_1 en fonction de la température absolue ($T^\circ\text{K}$).

Or, en rapprochant de celles de leur normalité les valeurs de α , calculées pour des solutions de concentration diverses, nous avons trouvé qu'elles sont liées par une relation linéaire s'exprimant :

$$(1) \log N_0 = \log N - 0,22044 \alpha \quad (\text{fig. 2.2})$$

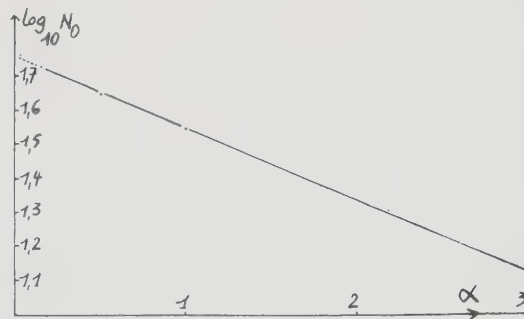


Fig. 2-2

Variation du $\log N$ en fonction du coefficient de dissociation α .

ou (2) $N_0 = N \exp (-0,507 \alpha)$.

Les équations (1) et (2), dans lesquelles N_0 figure la normalité inconnue, demeurent valables depuis $N_0 = 11,99$ ($\alpha = 3$), jusqu'à $N = 52,74$ ($\alpha = 0,15$), normalités correspondant respectivement aux acides contenant 31,2 % et 95 % de H_3PO_4 . A des concentrations supérieures, elles doivent être légèrement modifiées pour tenir compte de la transformation progressive de la forme ortho en pyro intervenant alors, qui engendre de l'eau et limite le coefficient de dissociation à une valeur non nulle.

En effet, la chromatographie sur papier a permis à A.L. HUHTI et P.A. GARTAGANIS (21) de mettre en évidence la réaction équilibrée suivante :



qui présente une constante, basée sur les fractions molaires, de 5.10^{-3} environ. Ces auteurs ont déterminé expérimentalement que, dans le liquide à 100 % de H_3PO_4 , 12,4 % du P_2O_5 total est transformé en $H_4P_2O_7$. Le coefficient de dissociation, s'il est encore possible de le calculer d'après la première relation de T.G.O. BERG, en admettant que chaque acide se comporte indépendamment de son voisin, atteint $\alpha = 0,035$.

Pratiquement la correction précédente ne s'imposera pas, la solution la plus couramment employée dans ce travail étant 31 N. Sa densité est $d = 1,504 \text{ gcm}^{-3}$ à 18°C , valeur en accord avec celle que fournit P. PASCAL dans son traité de Chimie Générale (22) pour une teneur égale à 48,8 % de P_2O_5 .

Le thermogramme de cet acide (fig. 2.3) montre le départ de l'eau de dilution à 100°C comme sa déshydratation progressive jusqu'à 570°C , température à laquelle il a formé HPO_3 et a commencé à réagir avec le creuset de porcelaine, tout en se vaporisant. L'inter-

Tableau 2-1

ti : très intense — *i* : intense — *m* : moyen — *f* : faible
tf : très faible.

d_{hkl} en Å	d_{hkl} en Å	d_{hkl} en Å
6,48 <i>m</i>	2,37 <i>f</i> large	1,52 <i>f</i> large
5,62 > <i>f</i>	2,28 <i>tf</i>	1,49 <i>m</i>
4,73 > <i>f</i>	2,25 <i>f</i> large	1,44 <i>f</i>
4,32 <i>i</i>	2,16 <i>f</i>	1,42 <i>f</i>
	2,11 > <i>f</i> large	1,40 <i>f</i>
3,68 <i>ti</i>	2,04 <i>f</i>	1,35 <i>m</i>
3,47 <i>f</i>	2,02 <i>f</i>	1,33 <i>f</i>
3,39 <i>i</i>	1,97 <i>f</i>	1,29 <i>tf</i> large
3,32 <i>i</i>	1,85 > <i>f</i>	1,26 > <i>f</i>
3,21 <i>i</i>	1,79 <i>m</i>	1,23 <i>f</i>
3,03 <i>m</i>	1,74 <i>f</i>	1,21 <i>f</i>
2,90 <i>f</i>	1,70 <i>tf</i>	1,20 <i>f</i>
2,82 <i>tf</i>	1,65 > <i>f</i>	1,15 <i>f</i>
2,71 <i>tf</i>	1,63 <i>f</i>	1,13 <i>f</i>
2,68 <i>tf</i>	1,62 <i>f</i>	
2,59 <i>f</i> large	1,59 > <i>f</i>	

Equidistances fournies par la matière obtenue après calcination de H_3PO_4 dans un creuset de porcelaine.
($\lambda = K\alpha \text{ Cu} - 35 \text{ KV} - 4 \text{ mA} - \text{Pose } 3 \text{ h}$)

prétation du spectre de poudre (tableau 2.1) du résidu recueilli en fin d'essai confirme le point précédent en révélant la présence de métaphosphate d'aluminium et de pyrophosphate de silicium. Les deux composés sont caractérisés par les équidistances suivantes, extraites du fichier de l'A.S.T.M. d'une part, et indiquées par R. JARY (23) d'autre part.

Al (PO ₃) ₃	d_{hkl} Å	4,38	3,70	3,41
	I/I ₀	100	70	70
SiP ₂ O ₇	d_{hkl} Å	3,80	3,35	3,25
	I	<i>tf</i>	<i>m</i>	<i>m</i>

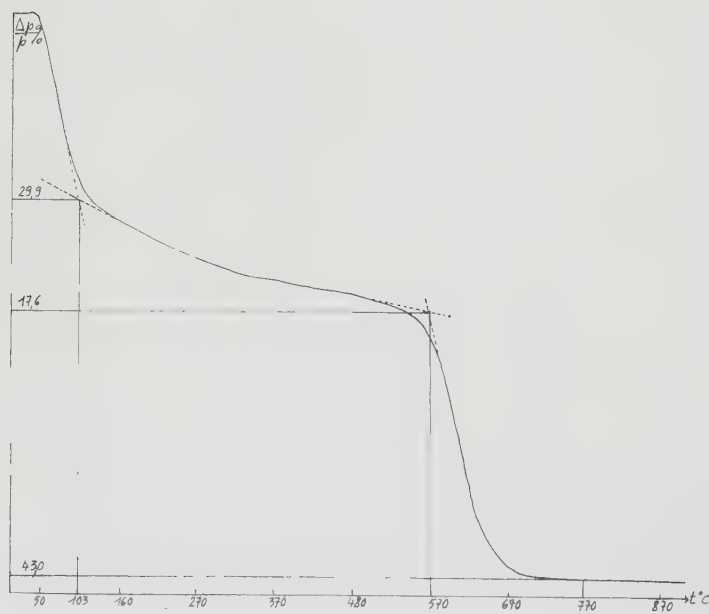


Fig. 2-3 - N° 151

Thermogramme de la solution 31 N de H_3PO_4
(poids traité : 0,216 g).

Pertes théoriques :

1,48 millimoles H_3PO_4 ..	1,48	45 %
3,92 » H_2O ...	3,92	
	5,40 H_2O	

Pertes expérimentales :

29,9 % de	25° C à 103° C
17,6 % de	103° C à 570° C
43,0 % de	570° C à 770° C

2.1.2 - Propriétés structurales

VAN WAZER rapporte les résultats de travaux conduits aux R.X. tant sur des cristaux anhydres ou hydratés que sur des solutions de cet acide.

H_3PO_4 donne une forme monoclinique où 3 atomes d'oxygène sont liés chacun à un hydrogène qui jette un pont avec d'autres radicaux. La distance P-O_{116} atteint 1,71 Å et s'abaisse à 1,52 Å pour l'oxygène libre. De même, les trois angles HO-P-OH font 105 à 106°, valeur inférieure à celle de HO-P-O_{15016} qui vaut 112° environ. Ces caractères expliquent que la liaison P-O_{15016} constitue l'axe de symétrie de PO_4 .

Les courbes de diffusion radiale des solutions phosphoriques ressemblent à celles de l'acide sulfurique. Elles montrent la forme tétraédrique des groupements PO_4 . Dans la liqueur titrant 86 % de H_3PO_4 , ils sont pontés par un atome d'hydrogène, et la distance O-H-O égale 2,85 Å. La dilution favorise par contre l'établissement de liaisons H avec les molécules d'eau.

2.2 - Investigation générale des ciments

Le paramètre utile pour caractériser un mélange est défini par le rapport r exprimé en gcm^{-3} , de la masse de poudre au volume de liquide employé. Pratiquement, ce dernier étant choisi, une pâte est préparée à partir d'une quantité pesée de solution d'acide, introduite dans un flacon taré avec son couvercle. Le liant est alors incorporé avec un agitateur en verre de poids connu qui est laissé en place jusqu'à prise complète. La conservation est effectuée dans un dessiccateur sur CaCl_2 .

Pour préciser la nature de la formation vitreuse développée, nous considérons le mélange comme un système acide + base et tentons de déterminer par thermogravimétrie, les conditions initiales étant correctement définies, la quantité d'eau formée. Plus elle sera grande, plus seront et la réaction chimique complète, et le produit final stable vis-à-vis de l'eau distillée.

L'expérience infirme en partie ce dernier point et nous allons le montrer.

2.2.1 - Résultats obtenus

Tous les thermogrammes ont été obtenus par chauffage dans l'air, à raison de 100°Ch^{-1} d'environ 300 mg de petits morceaux de ciment pris, obtenu en choisissant r voisin de 1 gcm^{-3} , sauf pour le ciment de glucine où il atteint 0,6 gcm^{-3} , valeur au delà de laquelle l'incorporation de la poudre dans l'acide n'est plus possible. Les différentes pertes ont été rapportées au poids origine, de manière à pouvoir les comparer à celles qui se déduisent des quantités de poudre et d'acide engagées.

Leur interprétation permet de déterminer le rendement en eau de la réaction, c'est-à-dire le pourcentage

de l'acidité totale qui a disparu. Elle repose, suivant la nature du liant considéré, sur l'une ou l'autre des réactions :



et, sur le fait que les pertes s'effectuent généralement en deux étapes, la première s'étalant entre 130 et 300° C, la seconde prenant fin dans l'intervalle de 450 à 650° C. Elle nécessite aussi un essai de confirmation, car la cause principale de la dispersion parfois observée réside dans le mode d'incorporation du liant dans le liquide. Certains, comme l'akermanite ou les verres quaternaires, facilement mouillables par la solution phosphorique, présentant de plus une tendance marquée à s'agglutiner au fur et à mesure de leur imbibition, y sont particulièrement sensibles. En pratique, le récipient est maintenu légèrement incliné afin de rassembler le liquide contenu. La poudre, versée dans la partie asséchée du fond, est ensuite incorporée par petites fractions pour diminuer le risque précédent et limiter l'effet accélérateur que produirait un dégagement trop rapide de chaleur. Cette technique se révèle cependant moins commode que celle consistant à gâcher sur plaque de verre, employée au cours de l'étude du ciment d'alumine, qui présente l'avantage de permettre une homogénéisation plus sûre des constituants, au prix d'une légère imprécision dans la détermination du volume, liée à la nature visqueuse de la solution acide.

Les résultats obtenus avec les minéraux, les corps simples, puis ceux concernant les verres sont reportés respectivement dans les tableaux 2.2 et 2.3. Figurent également sur la planche 2-2 les thermogrammes afférents à chaque essai dont il est rendu compte.

2.2.2 - Interprétation

L'ensemble des données montre que 80 % environ de l'eau de dilution de l'acide sont éliminés pendant la prise, par le CaCl_2 du dessiccateur. A moins de sécher le ciment sous vide, les 20 % manquants s'ajoutent à la perte enregistrée à basse température, qui correspond au départ de l'eau liée, formée par suite de la réaction chimique.

Dans le cas par exemple du mélange géhlénite acide phosphorique stabilisé, c'est-à-dire débarrassé de son eau libre, le spectre infra-rouge (fig. 2.4) fait ressortir les bandes d'absorption de H_2O liquide. La première, située vers 3400 cm^{-1} , caractérise la vibration de valence νOH et la seconde à 1670 cm^{-1} , celle de déformation de l'angle HOH (24). L'élimination partielle ou totale de cette eau peut être obtenue par séchage statique à 120°C . Dans ces conditions, l'état vitreux tend à disparaître et les clichés de R.X. révèlent alors la présence de substances cristallines qui fournissent les équidistances figurant au tableau 2.4.

Les ciments de géhlénite et d'akermanite contiennent l'orthophosphate monocalcique monohydraté, caractérisé par les distances :

d_{hk1}	3,90 Å	3,70 Å	2,96 Å	11,8 Å
I/I_0	100	92	37	8

Tableau 2-2

N°	Nature	Pertes théoriques en millimolécules H ₂ O	Pertes expérimentales en millimolécules H ₂ O		Rendement %
			Répartition	Total	
185	Néphéline naturelle	5,23 H ₃ PO ₄ → 7,8 H ₂ O → 13,8 21,6	pendant la conservation : 13,4 de 25 à 152° C : 3,8 de 152 à 285° C : 2,2 de 285 à 585° C : 1,9	21,3	76 à 285° C
178	Mg ₂ SiO ₄	5,06 H ₃ PO ₄ → 7,6 H ₂ O → 13,4 21,0	pendant la conservation : 8,7 de 25 à 332° C : 9,8 de 332 à 550° C : 1,9	20,4	75 à 332° C
169	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	4,93 H ₃ PO ₄ → 7,4 H ₂ O → 13,0 20,4	pendant la conservation : 10,0 de 25 à 116° C : 4,3 de 116 à 234° C : 3,7 de 234 à 532° C : 2,2	20,2	71 à 234° C
135	Ca Al ₂ O ₄	5,31 H ₃ PO ₄ → 8,0 H ₂ O → 14,0 22,0	pendant la conservation : 11,3 de 25 à 143° C : 4,5 de 143 à 210° C : 2,8 de 210 à 565° C : 3,1	21,7	61 à 210° C
58	Fayalite	5,16 H ₃ PO ₄ → 7,7 H ₂ O → 13,7 21,4	pendant la conservation : non dosé de 25 à 125° C : 7,2 de 125 à 210° C : 3,4 de 210 à 480° C : 2,9		62 à 210° C
195	Anorthite synthétique	4,85 H ₃ PO ₄ → 7,3 H ₂ O → 12,8 20,1	pendant la conservation : 14,3 de 25 à 70° C : 1,8 de 70 à 170° C : 2,2 de 170 à 740° C : 2,8	21,1	62 à 170° C
142	Ca ₂ Mg Si ₂ O ₇	5,40 H ₃ PO ₄ → 8,1 H ₂ O → 14,3 22,4	pendant la conservation : 2,0 de 25 à 118° C : 11,3 de 118 à 192° C : 4,3 de 192 à 375° C : 2,7 de 375 à 515° C : 1,0	21,3	55 à 192° C
177	Verre de zéolithe tamis moléculaire synthétique type A	5,90 H ₃ PO ₄ → 7,6 H ₂ O → 13,5 21,1	pendant la conservation : 9,7 de 25 à 232° C : 7,5 de 232 à 375° C : 2,1 de 375 à 612° C : 1,6	20,9	52 à 232° C
182	Verre de grenat grossulaire synthétique	5,42 H ₃ PO ₄ → 8,1 H ₂ O → 14,3 22,4	pendant la conservation : 11,5 de 25 à 124° C : 3,8 de 124 à 580° C : 6,6	21,9	19 à 124° C
175	Boëhmite	4,95 H ₃ PO ₄ → 7,4 H ₂ O → 13,1 boëhmite → 8,0 28,5	pendant la conservation : 12,4 de 25 à 143° C : 13,0 de 143 à 653° C : 2,3	27,7	85 à 143° C
157	Na AlO ₂	4,92 H ₃ PO ₄ → 7,4 H ₂ O → 13,0 Na AlO ₂ → 1,2 21,6	pendant la conservation : 8,8 de 25 à 235° C : 9,3 de 235 à 554° C : 4,2	22,3	42 à 235° C
189	Be(OH) ₂ <i>r</i> = 0,6 gcm ⁻³	4,95 H ₃ PO ₄ → 7,4 H ₂ O → 13,0 Be(OH) ₂ → 7,0 27,4	pendant la conservation : 12,9 de 25 à 70° C : 1,6 de 70 à 228° C : 6,6 de 228 à 312° C : 3,3 de 312 à 580° C : 3,0	27,4	53 à 228° C
149	B(OH) ₃	5,17 H ₃ PO ₄ → 7,7 H ₂ O → 13,7 B(OH) ₃ → 6,5 28,3	pendant la conservation : 3,8 de 25 à 95° C : 11,9 de 95 à 153° C : 7,9 de 153 à 690° C : 4,8	28,4	55 à 153° C

Fig. 2-4 (à droite). — Spectre I.R. du ciment de gehlénite
(*r* = 2 g · cm⁻³ - H₃PO₄ 60° B) (pastille de K Br) effectué au CERCHAR.

Tableau 2-3

N°	Nature	Pertes théoriques en millimolécules H ₂ O	Pertes expérimentales en millimolécules H ₂ O		Rendement %
			Répartition	Total	
190	Laitier 122 H	4,95 H ₃ PO ₄ → 7,4 H ₂ O → 13,1 20,5	pendant la conservation { H ₂ O ≠ 7,9 H ₂ S ≠ 2,3* de 25 à 146° C : 6,2 de 146 à 330° C : 3,4 de 330 à 490° C : 0,7		44 à 146° C
146	Verre 1231 A	5,20 H ₃ PO ₄ → 7,8 H ₂ O → 13,7 21,5	pendant la conservation : 9,6 de 25 à 175° C : 6,2 de 175 à 545° C : 5,5	21,3	30 à 175° C
62	Verre 1231 B	5,16 H ₃ PO ₄ → 7,7 H ₂ O → 13,7 21,4	pendant la conservation : 3,5 de 25 à 211° C : 13,9 de 211 à 515° C : 3,9	21,3	50 à 211° C
121	Verre 1231 C	5,20 H ₃ PO ₄ → 7,8 H ₂ O → 13,8 21,6	pendant la conservation : 11,8 de 25 à 260° C : 6,8 de 260 à 538° C : 4,0	22,6	50 à 260° C
120	Verre 1231 D	5,19 H ₃ PO ₄ → 7,8 H ₂ O → 13,8 21,6	pendant la conservation : 12,0 de 25 à 130° C : 3,2 de 130 à 530° C : 5,9	21,1	24 à 130° C
163	Verre 1231 E	5,34 H ₃ PO ₄ → 6,0 H ₂ O → 14,1 22,1	pendant la conservation : 5,9 de 25 à 245° C : 9,9 de 245 à 560° C : 4,9	20,7	39 à 245° C
99	Verre 1231 F	5,27 H ₃ PO ₄ → 7,9 H ₂ O → 14,0 21,9	pendant la conservation : 10,0 de 25 à 247° C : 6,9 de 247 à 643° C : 4,6	21,5	41 à 247° C
133	Verre 1231 G	4,99 H ₃ PO ₄ → 7,5 H ₂ O → 13,2 20,7	pendant la conservation : 12,2 de 25 à 240° C : 3,6 de 240 à 580° C : 5,4	21,2	28 à 240° C
143	Verre 1231 G ₁	5,32 H ₃ PO ₄ → 8,0 H ₂ O → 14,0 22,0	pendant la conservation : 11,6 de 25 à 135° C : 3,3 de 135 à 530° C : 6,0	20,9	25 à 135° C
179	Verre 1231 B ₁	4,99 H ₃ PO ₄ → 7,5 H ₂ O → 13,2 20,7	pendant la conservation : 10,3 de 25 à 200° C : 5,5 de 200 à 555° C : 4,4	20,2	41 à 200° C

(*) La quantité de H₂S a été déduite de l'écart pondéral entre les pertes % théoriques et expérimentales.

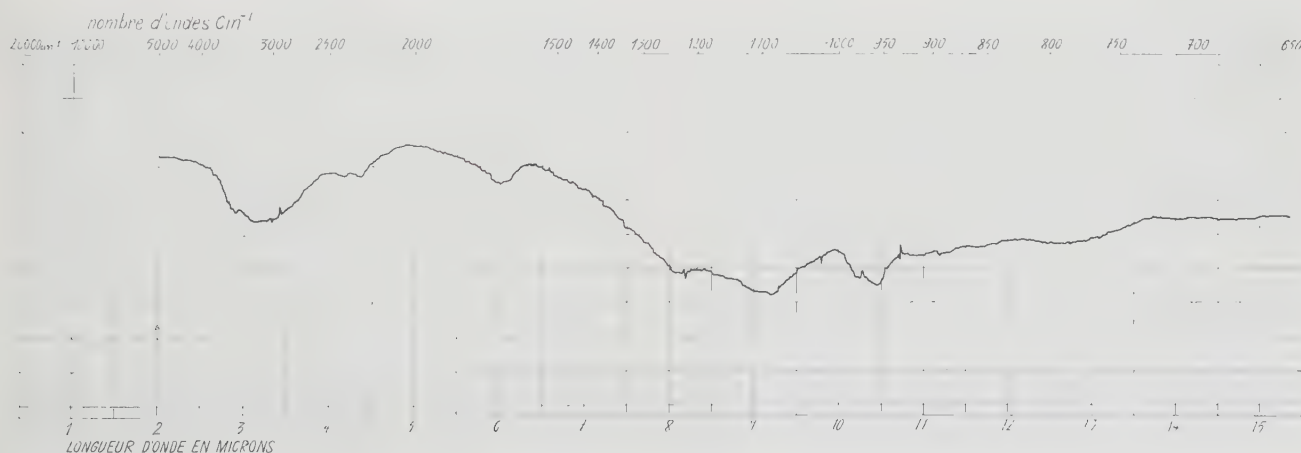


Tableau 2-4

Distances réticulaires fournies par les différents ciments séchés à 100° C

(K α Cu - 35 KV - 4 mA - Pose 3 h)

Géhlénite d_{hkl} en Å I	Akermanite d_{hkl} en Å I	Verre 1231 B d_{hkl} en Å I	Verre 1231 C d_{hkl} en Å I	Verre 1231 D d_{hkl} en Å I	Verre 1231 F d_{hkl} en Å I	Verre 1231 G d_{hkl} en Å I
11,75 <i>m</i>	11,78 <i>i</i>	11,76 <i>tf</i>	11,76 <i>tf</i>	11,76 <i>m</i>	11,76 <i>m</i>	11,76 <i>m</i>
5,67 < <i>m</i>	5,57 > <i>f</i>	3,86 <i>f</i>	3,87 > <i>f</i>	4,92 <i>tf</i>	6,40 <i>m</i>	6,40 <i>f</i>
4,87 < <i>m</i>	4,92 > <i>f</i>	3,68 <i>f</i>	3,68 > <i>f</i>	4,47 <i>tf</i>	5,72 < <i>f</i>	5,67 <i>tf</i>
4,19 <i>f</i> large	4,41 <i>f</i>	3,46 <i>f</i>	3,35 > <i>f</i>	3,92 <i>m</i>	4,91 < <i>m</i>	4,88 <i>tf</i>
3,88 <i>i</i>	3,90 > <i>m</i>	3,14 <i>tf</i>	3,14 <i>f</i>	3,70 <i>m</i>	4,19 > <i>m</i>	4,19 <i>tf</i>
3,68 <i>i</i>	3,70 > <i>m</i>	2,94 <i>tf</i>	2,94 > <i>f</i>	3,37 <i>ti</i>	3,97 <i>m</i>	3,88 <i>ti</i>
3,34 <i>f</i>	3,35 > <i>m</i>	2,66 <i>f</i>	2,78 <i>f</i>	3,16 < <i>m</i>	3,84 <i>i</i>	3,68 <i>ti</i>
3,14 <i>f</i>	3,10 <i>f</i> large	2,54 <i>m</i>		2,97 <i>ti</i>	3,74 <i>m</i>	3,33 <i>f</i>
3,03 < <i>m</i>	2,96 <i>m</i>	2,37 <i>f</i>		2,79 <i>f</i>	3,65 <i>m</i>	3,13 <i>ti</i>
2,85 <i>ti</i>	2,88 <i>i</i>	2,07 <i>m</i>		2,70 > <i>f</i>	3,50 <i>i</i>	2,94 <i>m</i>
2,67 <i>f</i>	2,69 <i>f</i>	1,73 <i>f</i>		2,54 <i>f</i>	3,30 <i>tf</i>	2,67 > <i>f</i>
2,54 <i>f</i>	2,58 <i>f</i>	1,59 <i>m</i>		2,41 <i>ttf</i>	3,13 <i>ti</i> large	2,60 <i>tf</i>
2,38 <i>m</i>		1,40 <i>f</i>		2,00 <i>f</i>	2,82 <i>f</i>	2,40 <i>m</i>
2,28 <i>m</i>		1,37 <i>f</i>		1,92 <i>f</i>	2,67 <i>f</i> large	2,23 <i>f</i>
2,19 <i>tf</i>				1,86 <i>f</i>	2,51 <i>f</i>	2,12 < <i>m</i>
2,02 < <i>m</i>			B (OH) ₃	1,79 <i>f</i>	2,40 <i>f</i>	1,99 <i>tf</i>
1,99 <i>tf</i>				1,74 <i>tf</i>	2,28 <i>f</i>	1,92 <i>f</i>
1,97 <i>tf</i>			6,08 <i>m</i>		2,22 <i>f</i>	1,84 <i>tf</i>
1,92 > <i>f</i>			4,19 <i>tf</i>		2,11 < <i>m</i>	1,78 <i>f</i>
1,87 <i>f</i>			3,64 <i>ti</i>		1,99 <i>f</i>	1,74 <i>f</i>
1,82 <i>f</i>			3,21 <i>ti</i>		1,93 <i>f</i>	1,66 <i>f</i>
1,75 <i>m</i>			3,08 <i>f</i>		1,85 <i>f</i>	
			2,90 <i>f</i>		1,76 <i>f</i> large	
			2,54 <i>tf</i> large		1,69 <i>f</i>	
			2,24 <i>m</i>		1,64 <i>tf</i>	
			1,86 <i>f</i>		1,59 <i>f</i>	
			1,81 <i>f</i>		1,57 <i>f</i>	
					1,39 <i>f</i>	

ti: très intense — *i*: intense — *m*: moyen — *f*: faible — *tf*: très faible.

Ce sel s'est formé également dans les verres de composition quaternaire de la série 1231, parallèlement à Ca(H₂PO₄)₂ qui apparaît dans 1231 F, G, et à CaHPO₄, trouvé dans 1231 D.

Ca (H ₂ PO ₄) ₂	d_{hkl}	3,63 Å	3,50 Å	3,06 Å
	I/I ₀	100	64	51
CaHPO ₄	d_{hkl}	4,24 Å	7,60 Å	3,04 Å
	I/I ₀	100	67	67

Les mélanges effectués avec Mg₂SiO₄, Al₂O₃ et Be(OH)₂ ne cristallisent pas à l'encontre du ciment de B(OH)₃. Au sujet de ce dernier, une remarque doit être formulée. En effet, l'expérience montre qu'il tend à se dissoudre dans l'eau distillée. Ce comportement n'est cependant pas contradictoire avec le deuxième critère définissant la prise, puisque l'aptitude à la délitescence ne préjuge pas de celle à la dissolution.

Maintenu à 120° C, il laisse apparaître l'orthophosphate de bore BPO₄, identifiable par les équidistances :

d_{hkl}	3,62 Å	3,25 Å	1,86 Å
I	<i>ti</i>	<i>i</i>	<i>m</i>

La consommation des ions H⁺ varie sensiblement d'un ciment à l'autre sans pouvoir éclairer complètement le mécanisme de la prise. Elle atteint en moyenne 50 % tout en présentant des extrêmes de 19 et 76 %. L'ensemble des valeurs demeure cependant semblable à celui

observé par exemple avec les mélanges de Al₂O₃, Fe₂O₃ et limonite, qui ne font pas prise. En effet, préparés comme précédemment avec $r = 1 \text{ gcm}^{-3}$ et 2 gcm^{-3} dans le cas de Fe₂O₃, ils donnent à la thermobalance les pertes successives et les rendements portés au tableau de la page suivante.

Des différents liants étudiés, il apparaît nettement que ceux dont la constitution fait intervenir l'atome d'aluminium fournissent les rendements les plus élevés. Le rôle particulier qu'il paraît jouer se retrouve d'ailleurs à propos des verres quaternaires.

D'une part, nous savons qu'il constitue le paramètre déterminant la prise. Effectivement, la substitution de 28 % des atomes de Si⁴⁺ du verre 1231 G par Al³⁺, le déficit de charges étant comblé par Ca²⁺, conduit par élaboration au four électrique avec les conditions opératoires déjà énoncées, à un produit (1231 G₁) lialle, contrairement au précédent. La consommation d'ions H⁺ (fig. 2.5) après gâchée avec la solution phosphorique 31 N pour $r = 1 \text{ gcm}^{-3}$ atteint 25 % (tableau 2-3), chiffre comparable à celui obtenu avec le verre dont il découle.

D'autre part, le graphique de la figure 2.6, liant le pourcentage d'eau formée au rapport $\frac{\text{Si}^{4+}}{\text{Al}^{3+}}$, montre que, dans le domaine de prise, la réactivité passe par

N°	Nature	Pertes théoriques en millimolécules H ₂ O	Pertes expérimentales en millimolécules H ₂ O		Rendement %
			Répartition	Total	
141	Al(OH) ₃ calcinée à 700° C	5,23 H ₃ PO ₄ → 7,8 H ₂ O → 13,8 21,6	pendant la conservation : 10,4 de 25 à 132° C : 5,7 de 132 à 220° C : 3,4 de 220 à 500° C : 1,9	21,4	76* à 200° C
95	Fe ₂ O ₃	5,13 H ₃ PO ₄ → 7,7 H ₂ O → 13,6 21,3	pendant la conservation : 14,7 de 25 à 185° C : 2,1 de 185 à 270° C : 2,7 de 270 à 685° C : 2,6	22,1	30 à 183° C
165	Limonite	5,26 H ₃ PO ₄ → 7,9 H ₂ O → 13,9 Limonite → 3,1 24,9	pendant la conservation : 14,8 de 25 à 100° C : 0,7 de 100 à 212° C : 3,5 de 212 à 584° C : 4,9 de 584 à 690° C : 1,5	25,4	46 à 212° C

* Dans les conditions de l'essai ($r = 1 \text{ gcm}^{-3}$), il n'est pas anormal, comme il sera montré avec le ciment d'alumine hydratée, que ce corps ne fasse pas prise.

(Voir page 27, planche 2-1)

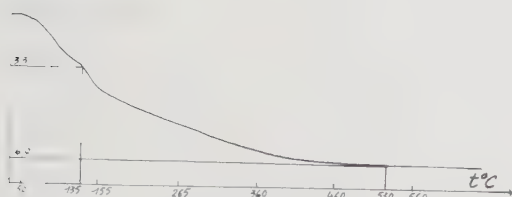


Fig. 2-5 - N° 143

Mélange du verre 1231 G1 + H₃PO₄ 31 N ($r = 1 \text{ gcm}^{-3}$).

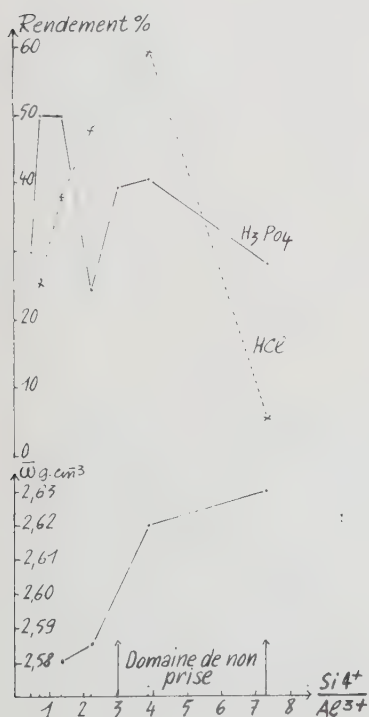


Fig. 2-6

Propriétés des verres de composition quaternaire.

un extremum pour la valeur de 1 environ de la variable. Parallèlement, la densité diminue et cette constatation recoupe l'observation faite à propos du comportement du grenat grossulaire vitrifié.

La basicité de ces produits paraît également influencée par la nature du radical anionique. La courbe en pointillé (fig. 2.6) qui regroupe les résultats de dosage de l'acidité rémanente, après agitation à la température ordinaire, de 1 g de poudre dans 100 cm³ de HCl N/10, montre une allure différente de la corrosion subie. Cette dernière s'amenuise cependant pour le rapport $\frac{\text{Si}^{4+}}{\text{Al}^{3+}} = 7$, indépendamment de l'acide utilisé, par suite de l'effet protecteur que joue alors, comme le signale P. GILARD, l'atome d'aluminium présent dans un verre à une proportion sensiblement analogue.

L'examen aux R.X. (tableau 2.5) des ciments passés à la thermobalance n'est pas sans intérêt, quoique l'interprétation des spectres présente parfois quelques difficultés. C'est le cas en particulier de ceux contenant Mg²⁺ où il semble, d'après le renforcement de l'équidistance à 3 Å et l'apparition de celles à 4,14 et 2,51 Å, que le pyrophosphate de magnésium soit présent.

Il révèle également l'existence de composés isostructuraux de la silice. B(OH)₃ lié contient déjà BPO₄ après séchage à 100° C. FePO₄ est caractérisé dans le ciment à la fayalite par les équidistances 3,47 Å *ti*, 3,02 Å *i*, 4,29 Å *m*. AlPO₄ s'observe à l'état de phosphocrystalbite (*) parfois mélangée de phosphotridymite. Il s'agit bien de ce composé et sa formation peut être mise en évidence par une méthode indirecte.

Appliquée au verre 1232 D et à différents laitiers de haut fourneau dévitrifiés, elle est basée sur l'apparition d'un précipité blanc amorphe, par addition d'eau distillée, au liquide sirupeux formé sur attaque de ces

(*) Le polymorphisme de AlPO₄ et l'isotypie de ses formes cristallines avec celles de la silice étant connus, autorisent les dénominations : phosphoquartz, cristobalite et tridymite.

Tableau 2-5

Equidistances relevées avec certains ciments calcinés
(K α Cu - 35 KV - 4 mA - Pose 3 h sauf pour *)

Mg ₂ SiO ₄ d_{hkl} en Å I	Akermanite d_{hkl} en Å I	Fayalite * d_{hkl} en Å I	Géhlénite d_{hkl} en Å I	Verre 1232 D ₁ d_{hkl} en Å I	Verre 1231 D d_{hkl} en Å I	Verre 1231 F d_{hkl} en Å I
6,44 f	5,05 ttf	8,05 f	5,41 f	4,31 f	5,00 f	5,04 m
5,11 f	4,65 ttf	4,38 f	5,04 f	4,10 ti	4,07 ti	4,65 tf
4,86 tf	4,51 ttf	3,98 ttf	4,10 i	3,84 f	3,77 f	4,08 ti
4,56 i	4,11 ttf	3,73 ttf	3,70 m	3,42 > f	3,59 f	3,80 m
4,24 m	3,68 tf	3,46 ti	3,52 > m	3,16 > f	3,33 f	3,57 f
3,85 < m	3,49 tf	3,04 m	3,37 < m	3,04 f	3,21 tf	3,28 m large
3,71 f	3,28 m	2,92 tf	3,19 tf	2,87 f	3,03 i	3,05 i
3,49 m	3,02 ti large	2,80 tf	3,04 m	2,78 m	2,87 i	2,88 > m
3,36 m	2,85 ti	2,70 f	2,84 i	2,69 < m	2,72 tf large	2,72 f large
3,17 > m	2,75 tf	2,51 < m	2,69 f	2,61 f	2,49 > f	2,49 m
2,98 ti	2,65 tf	2,47 f	2,52 < m	2,50 m	2,32 tf	2,32 > f
2,87 f	2,49 f large	2,36 f	2,42 m	2,24 f	2,22 f large	2,09 f
2,75 > f	2,38 f	2,29 tf	2,38 m	2,13 f	2,10 tf	2,01 tf
2,57 > f	2,16 > f	2,18 f	2,28 < m	2,03 f	2,02 tf	1,93 ttf
2,50 m	2,13 tf	Al(OH) ₃ calcinée à 700° C	2,19 tf	1,93 > f		1,84 f
2,45 m	2,02 tf		2,03 < m	1,88 f		1,78 tf
2,37 f	1,84 m		1,95 ttf	1,83 > f		1,62 tf large
2,24 > f	1,79 m	4,13 m	1,91 < m	1,79 tf		1,58 ttf
2,17 f	1,76 m	2,53 ttf	1,86 f	1,77 tf		1,52 ttf
2,09 > f	1,72 m	2,34 ttf	1,81 < m	1,74 tf		1,49 ttf
1,93 tf large		2,28 ttf	1,75 i	1,71 f		1,45 > f
1,85 tf large		2,11 ttf	1,71 f	1,63 f		1,43 > f
1,76 f		1,98 m		1,44 f		
1,74 i		1,40 m				
1,69 > f						
1,61 m						

* (K α Co - 30 KV - 5 mA - Pose 5 h)

ti: très intense — i: intense — m: moyen — f: faible — tf, ttf: très et très très faible.

produits avec un excès de solution phosphorique. La calcination permet la cristallisation de la phosphocrystalite et le traitement à l'acide fluorhydrique élimine la silice présente (29 et 17,5 % dans les conditions de l'essai) sans entraîner de modifications caractéristiques des spectres X (tableau 2.6).

Une mention sera enfin portée à propos du ciment de béryllium. Son thermogramme a montré, avant la déshydratation de la glucine résiduelle qui débute vers 240° C, le départ de 21,1 millimolécules de H₂O. Le séchage statique à 70° C en élimine la fraction libre et si la température est ensuite élevée à raison de 100° Ch⁻¹, la perte débute vers 115° C (fig. 2.7 A).

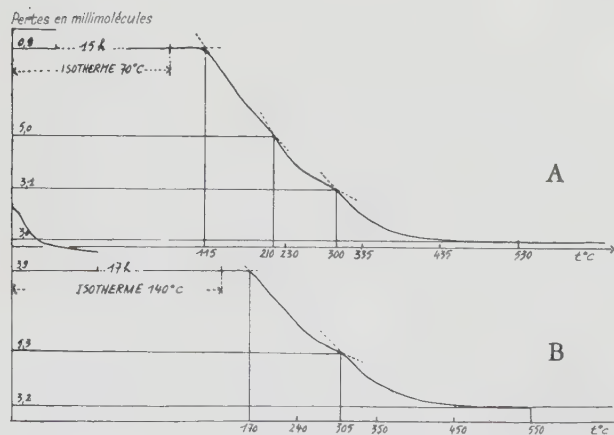


Fig. 2-7

Etude du mélange Be(OH)₂ + H₃PO₄ 31 N ($r = 3/5$ gcm⁻³).

A - N° 193

Perte pendant maintien du mélange n° 189 à 70° C: 0,9
— de 115 à 210° C: 5,0
— de 210 à 300° C: 3,1
— de 300 à 530° C: 3,0

B - N° 192

Perte expérimentale :

Perte pendant la conservation 20,6
» pendant maintien à 140° C. 3,9
» de 170 à 305° C 5,3
» de 305 à 550° C 3,2
33,4

Pertes théoriques en millimolécules d'eau :

7 Be(OH)₂ 7,0
5,9 H₃PO₄ 8,9
H₂O 15,1
31,0

Tableau 2-6

Relevé des équidistances

($\lambda = \text{K}\alpha \text{ Cu} - 35 \text{ KV} - 4 \text{ mA} - \text{Pose } 3 \text{ h}$)

Verre 1232 D		Laitier dévitrifié	
Insoluble lavé calciné 900° C	Insoluble calciné épuré	Insoluble lavé calciné 900° C	Insoluble calciné épuré
d_{hkl} en Å I	d_{hkl} en Å I	d_{hkl} en Å I	d_{hkl} en Å I
4,28 <i>m</i>	4,30 <i>m</i>	6,84 <i>f</i>	4,07 <i>ti</i>
4,02 <i>ti</i>	4,04 <i>ti</i>	4,76 <i>>f</i>	3,50 <i>i</i>
3,79 <i>m</i>	3,82 <i>f</i>	4,09 <i>ti</i>	3,29 <i>m</i>
3,46 <i>f</i>	3,50 <i>f</i>	3,70 <i>tf</i>	3,14 <i>m</i>
3,19 <i><m</i>	3,19 <i>>f</i>	3,32 <i>f</i>	2,96 <i>m</i>
2,97 <i>f</i>	2,86 <i><m</i>	3,19 <i>m</i>	2,83 <i>m</i>
2,95 <i>f</i>	2,42 <i>f</i>	3,01 <i>m</i>	2,76 <i>f</i>
2,48 <i>i</i>	2,12 <i>f</i>	2,84 <i>m</i>	2,59 <i>f</i>
2,39 <i>tf</i>	2,04 <i>f</i>	2,75 <i>f</i>	2,50 <i>i</i>
2,29 <i>i</i>	1,95 <i>f</i>	2,66 <i>tf</i>	2,40 <i>f</i>
2,21 <i>tf</i>	1,89 <i>>f</i>	2,57 <i><m</i>	2,34 <i>f</i>
2,11 <i>f</i>	1,83 <i>tf</i>	2,48 <i>>m</i>	2,28 <i>f</i>
2,02 <i>f</i>	1,76 <i>tf</i>	2,39 <i>f</i>	2,23 <i>f</i>
1,95 <i>f</i>	1,70 <i>f</i>	2,33 <i>tf</i>	2,12 <i>m</i>
1,87 <i>f</i>	1,62 <i>>f</i>	2,23 <i>f</i>	2,05 <i>f</i>
1,83 <i>f</i>	1,54 <i>>f</i>	2,12 <i>f</i>	1,97 <i>f</i>
1,74 <i>f</i>	1,52 <i>f</i>	2,02 <i>f</i>	1,92 <i>f</i>
1,69 <i>>f</i>	1,44 <i>f</i>	1,93 <i>>f</i>	1,89 <i><m</i>
1,61 <i><m</i>	1,41 <i>i</i>	1,87 <i>f</i>	1,75 <i>m</i>
1,53 <i>>f</i>	1,36 <i>f</i>	1,83 <i>tf</i>	1,62 <i>>f</i>
1,49 <i>f</i>	1,31 <i>f</i>	1,79 <i>tf</i>	1,58 <i>>f</i>
1,43 <i>f</i>	1,29 <i>f</i>	1,74 <i>tf</i>	1,56 <i>>f</i>
1,40 <i>tf</i>	1,23 <i>tf</i>	1,69 <i>f</i>	
1,34 <i>tf</i>	1,19 <i>tf</i>	1,65 <i>tf</i>	

ti : très intense — *i* : intense — *m* : moyen — *f* : faible
tf : très faible.

Elle manifeste un changement d'allure à 210° C et il lui correspond 5 millimolécules d'eau liée, qui sont d'ailleurs, aux écarts expérimentaux près, éliminées pratiquement, par maintien de la matière à 140° C (fig. 2.7 B).

Il en va bien ainsi, car les I.R., l'A.T.D. le confirment par les présences respectives de deux absorptions apparaissant à 3640 comme à 1650 cm^{-1} (fig. 2.8) et d'un effet endothermique à 185° C (fig. 2.9), précédant celui correspondant à la déshydratation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ (planche 1.3) qui a lieu à 265° C. L'eau liée peut d'ailleurs être extraite sans destruction du colloïde formé. En effet, le diagramme de Debye effectué avant et après cette opération ne révèle rien d'autre que des halos diffus.

Sachant que, dans les conditions de l'essai n° 189, la réaction a formé $21,1 - 13,1 = 8$ millimolécules d'eau dont 5 mieux retenues, il est possible de préciser la nature du produit de la réaction chimique. Le mélange comprenant à l'origine 4,95 millimolécules de H_3PO_4 et 4 de $\text{Be}(\text{OH})_2$ sur 7 ayant été engagées, il vient, en rapportant à 1 PO_4 , la composition moléculaire suivante :



voisine de celle de l'orthophosphate bibasique. Ce résultat ne paraît pas contredire les conclusions de travaux de différents auteurs comme A. TRAVERS et C. PERRON (25). Il sera mis à profit au cours de l'étude structurale qui suivra.

Fig. 2-8

Spectres infra-rouge.
 I : glucine.
 II : ciment de glucine.

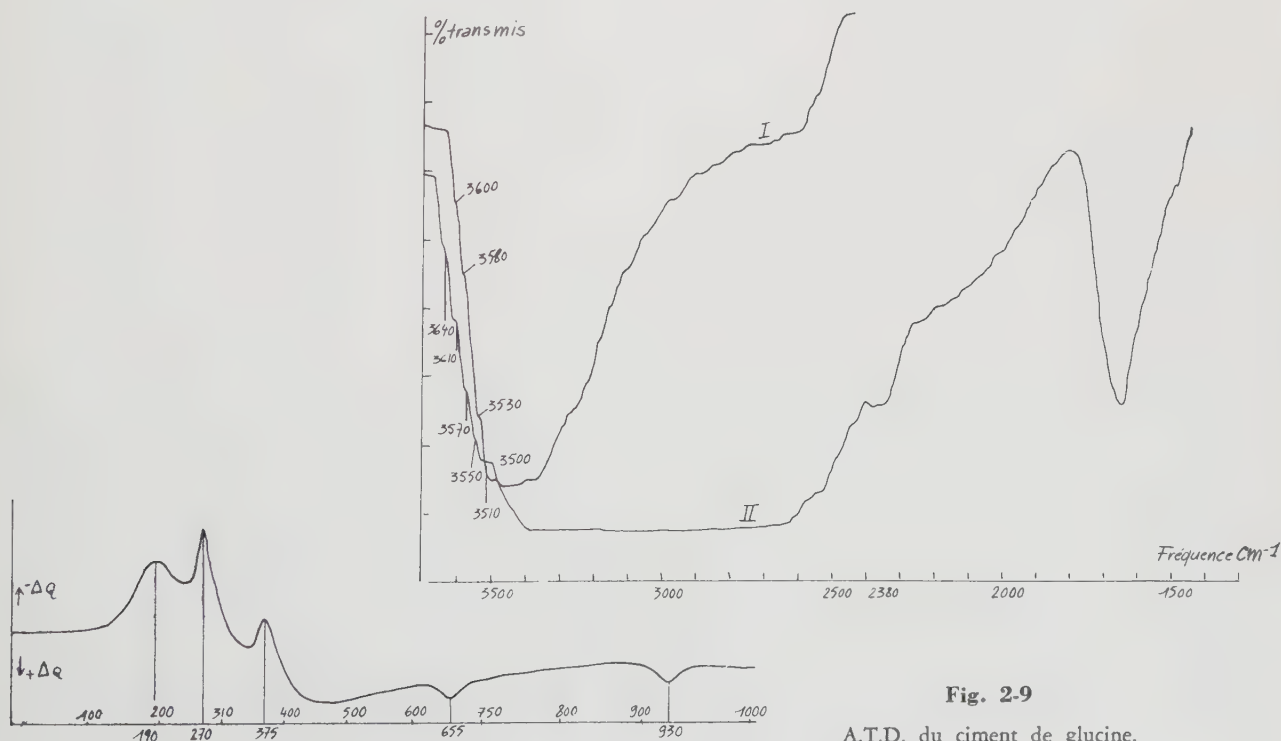


Fig. 2-9

A.T.D. du ciment de glucine.

2.3 - De la vitesse de prise des verres silicatés fluophosphatés

Jusqu'à ce point de l'étude, le temps de prise des différents ciments a été seulement noté. Quelques minutes suffisent par exemple avec $B(OH)_3$, $Ca_2Al_2SiO_7$ et les laitiers, alors qu'il faut attendre plusieurs heures dans le cas des mélanges de $Be(OH)_2$ ou de néphéline. Des recherches ont par conséquent été entreprises afin de préciser l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la vitesse de prise. Elles ont porté sur les produits vitreux.

Dans un premier stade et pour essayer de confirmer l'hypothèse de G.C. PAFFENBARGER, I.G. SCHOONOVER, W. SOUDER (26), concernant le rôle retardateur de P_2O_5 , un verre (1231 B₁) en contenant a été élaboré dans le four à gaz. Il dérive de 1231 B par substitution de 19 % de Al^{3+} par P^{5+} (tableau 2.7). Gâché avec la condition $r = 1 \text{ gcm}^{-3}$, puis stabilisé, le thermogramme (fig. 2.10) montre que le rendement atteint 41 % à 200° C (tableau 2-3), valeur proche de celle donnée par 1231 B. Cependant le temps de prise n'est pratiquement pas modifié.

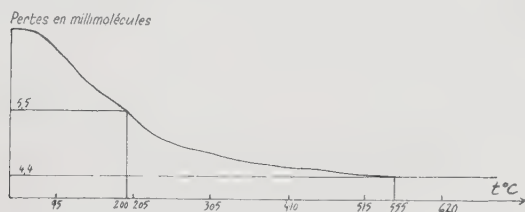


Fig. 2-10 - N° 179

A.T.P. du mélange du verre 1231 B₁ + H_3PO_4 31 N
($r = 1 \text{ gcm}^{-3}$).

Devant cet insuccès, nous avons alors préparé les verres fluophosphatés qui présentent l'avantage de pou-

voir être manipulés, après broyage à surface spécifique voisine, suivant les prescriptions de l'American Dental Association. Les temps de prise ont été déterminés avec des pâtes de consistance standard et en faisant choix, comme pour l'art dentaire (tableau 2.10 B), d'une solution phosphorique neutralisée partiellement par différents cations, de manière à présenter la composition chimique % suivante :

H_3PO_4 libre	40,6
H_3PO_4 combiné	13,2
H_2O	38,0
Zn^{2+}	6,1
Mg^{2+}	0,9
Al^{3+}	1,2

Ont été successivement étudiés l'influence du temps du palier isotherme pendant la cuisson et le mode de refroidissement du mélange fondu, puis l'incidence de la composition chimique.

1232 D, au moment de sa coulée, a été en partie granulé dans l'eau (D₁) et laissé refroidir lentement dans le four (D₂). D'autre part, au cours de cuissons successives, la fusion fut maintenue, après échauffement de la masse à 1360° C en 4 heures, 0, 20, 40 puis 60 mn, et les produits formés refroidis normalement sur plaque d'aluminium réfrigérée.

Les analyses chimiques figurant au tableau 1.9 ne révèlent pas, à la dispersion près des résultats, de différences pour 1232 D, D₁ et D₂, bien que l'état physique se trouve modifié. D₂ demeure translucide comme D, tandis que D₁ devient légèrement opalescent. Par contre, l'augmentation du palier entraîne, nous l'avons précédemment signalé, l'élimination progressive du fluor et l'enrichissement en Al_2O_3 .

Les différents temps de prise t_p sont reportés dans le tableau 2.8. Il faut noter que la courbe liant t_p à la durée du palier présente une forme sensiblement parabolique et passe par un minimum correspondant à une activité chimique accusée.

Celle-ci peut d'ailleurs être affectée par des traite-

Tableau 2-7

N° du verre	COMPOSITION														
	Théorique					Expérimentale %					Moléculaire				
	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
1231 B	36,30	—	42,50	11,20	10,00	36,80	—	44,10	10,95	8,24	0,61	—	0,43	0,19	0,13
1231 B ₁ *	37,70	7,38	35,40	11,70	7,82	39,60	6,06	33,90	10,70	9,15	0,66	0,043	0,33	0,19	0,15
N° du verre	Si ⁴⁺ + P ⁵⁺					Si ⁴⁺ + P ⁵⁺					Si ⁴⁺ + P ⁵⁺				
	Al ³⁺					Ca ²⁺					Na ⁺				
1231 B	0,71					3,14					2,30				
1231 B ₁ *	1,12					3,90					2,50				

* P.F. = 0,30 %. K₂O = 0,07 %. F₂Ca = 0,12 %.

Tableau 2-8

N° du verre	Quantité de poudre en g dans 0,4 cm ³ de liquide pour produire la consistance standard	Temps de prise en mn à 37° C à 100 % H.R.
1232 D ₁ trempé dans H ₂ O	1,15	3
1232 D ₂ refroidi lentement	1,25	13
1232 D ₃ palier nul	1,40	23
1232 D ₄ palier 20 mn	1,40	15
1232 D ₅ palier 40 mn	1,40	10
1232 D palier 45 mn	1,20	4
1232 D ₆ palier 60 mn	1,35	13

ments qui, il faut bien le reconnaître, sont inhabituels et peu commodes. La granulation, en conservant à la masse la structure qu'elle présente à la température où elle est élaborée, diminue le temps de prise de 25 %. L'inverse a lieu, par contre, avec un effet beaucoup plus marqué, lorsque le refroidissement se produit lentement.

Les autres verres, dissemblables en composition, le sont également par leur aspect qui se trouve décrit succinctement dans le tableau 2.9, où figurent aussi les rapports $\frac{\text{Si}^{4+} + \text{P}^{5+}}{\text{Al}^{3+}}$ et les temps de prise.

Seul 1232 H prend très lentement bien que riche en Na⁺. La valeur élevée : 2,05 de $\frac{\text{Si}^{4+} + \text{P}^{5+}}{\text{Al}^{3+}}$

le caractérisant, explique cette constatation et justifie son élimination pour le reste de l'étude.

Il semble en effet se dégager le fait que la vitesse

de prise soit sous la dépendance du contenu respectif des verres en alcalins et alcalino-terreux. 1232 G le plus rapide, contient 44 Na⁺ et 16 Ca²⁺ contre 19 et 21 au plus lent 1232 B.

Pour tester cette hypothèse, nous avons adjoint aux nôtres les résultats d'analyse (tableau 2-10) figurant dans la publication de G.C. PAFFENBARGER, I.G. SCHOONOVER et W. SOUDER, qui concernent certains ciments dentaires contenant du fluor. Les valeurs voisines de $\frac{\text{Si}^{4+} + \text{P}^{5+}}{\text{Al}^{3+}}$

que présentent ces deux groupes de produits autorisent à notre sens un tel rapprochement.

Après divers tâtonnements, la méthode statistique a permis de vérifier l'existence d'une corrélation présentant un indice $r = 0,79$. Elle est moyenne, significative au sens de Student, et lie le rapport $\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Na}_2^{++}}$ au temps de prise t_p .

La droite de régression (fig. 2.11) s'écrit :

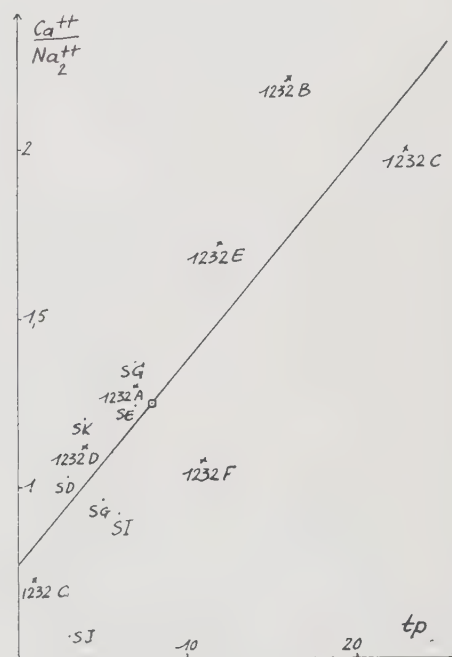


Fig. 2-11
Droite
de régression.

Tableau 2-9

N° du verre	Aspect	Quantité de poudre en g dans 0,4 cm ³ de liquide pour produire la consistance standard	Temps de prise en mn à 37° C 100 % H.R.	$\frac{\text{P}^{5+} + \text{Si}^{4+}}{\text{Al}^{3+}}$	$\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Na}_2^{++}}$
1232 A	Légèrement bleu opalescent	1,40	7	1,16	1,30
1232 B	Bleuté clair	1,40	16	1,19	2,21
1232 C	»	1,30	23	1,36	2,00
1232 D	Translucide	1,20	4	1,26	1,12
1232 E	Bleuté clair	1,40	12	1,28	1,86
1232 F	Opalescent	1,35	11	1,28	1,08
1232 G	Gris-bleu	0,80	1	1,52	0,73
1232 H	»	1,50	> 90	2,05	0,58

Tableau 2-10

A. — Composition des ciments et résultats de temps de prise

Référ.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ca	F	Na	P ₂ O ₅	P. F. % °C	$\frac{\text{Si}^{4+} + \text{P}^{5+}}{\text{Al}^{3+}}$	$\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Na}_2^{++}}$	Quantité de poudre en g pour produire la consistance standard	Temps de prise en mn à 37° C 100 % H.R.
S J	39,7	35,8	3,2	11	6,5	3,9	0,0 110	1,02	0,56	1,20	3
S D	39,9	27,7	5,9	15,4	6,6	4,0	0,8 110	1,33	1,03	1,30	3
S K	40,1	29,8	6,6	14,3	6,3	3,2	1,1 900	1,22	1,20	1,40	4
S G	37,7	31,7	6,2	12,9	7,4	3,3	0,9 900	1,09	0,96	1,00	5
S I*	41,7	28,1	6,7	12,2	7,6	2,2	1,0 900	1,32	0,92	0,95	6
S E**	35,1	29,5	7,9	14,2	7,3	5,4	0,1 120	1,12	1,24	1,15	7
S C	32,0	29,5	8,6	14,3	7,3	5,8	2,4 850	1,07	1,37	1,45	7

* Contient 0,5 % Li₂O — ** Contient 0,2 % Fe₂O₃.

B. — Composition des liquides

Référ.	Al	Zn	Mg	H ₃ PO ₄ libre	H ₃ PO ₄ combiné	Eau
S J	—	8,9	—	41,3	8,9	40,9
S D	2,3	5,6	—	35,0	13,8	43,3
S K	1,9	4,4	—	38,3	11,3	44,1
S G	—	9,1	—	41,1	9,1	40,7
S I	2,5	5,8	—	37,6	15,7	38,4
S E	2,4	3,1	0,8	44,1	13,8	35,8
S C*	2,1	2,5	0,7	46,5	12,1	36,1

* Contient 0,3 % Ca.

D'après G.C. PAFFENBARGER, I.G. SCHOONOVER et W. SOUDER.

$$\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Na}_2^{++}} = 0,77 + 0,061 \, t_p$$

et caractérise la réactivité de ces verres, d'autant plus accentuée que leur contenu en cations monovalents prédomine.

2.4 - Conclusions

Il est logique de poser que le corps vitreux formé par la prise présente une structure flexible, riche en liaisons résiduelles, qui lui confère ses propriétés d'adhérence et de cohésion. L'expérience confirme ce point.

D'une part, elle discrimine parmi les cations extrac-

tibles du liant, ceux comme Al³⁺ exerçant une influence décisive sur la prise et qui de plus se révèlent aptes, de par leur dimension, à se loger dans les cavités tétraédriques des atomes d'oxygène.

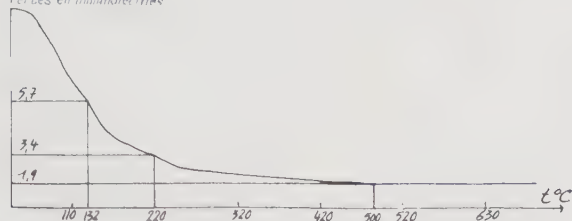
D'autre part, elle montre que la consommation ne dépasse pas, dans le cas général, 2 H⁺ sur 3.

Enfin, et ce point paraît important, elle précise le rôle de l'eau liée sur la non-cristallinité du produit de la réaction chimique.

C'est pourquoi nous retiendrons que la prise résulte de la formation d'un assemblage désordonné de tétraèdres, parmi lesquels les liaisons hydrogène peuvent jeter des ponts de proche en proche et où les molécules d'eau trouvent place lorsqu'elles ne participent pas directement à son développement.

PLANCHE 2-1

Pertes en multimolécules

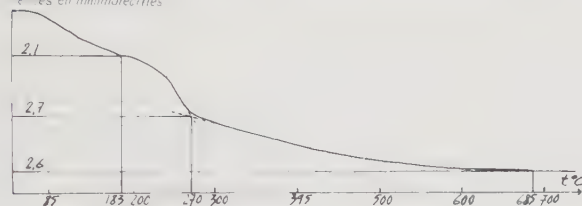


N° 141 :



$$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$$

Pertes en millimolécules

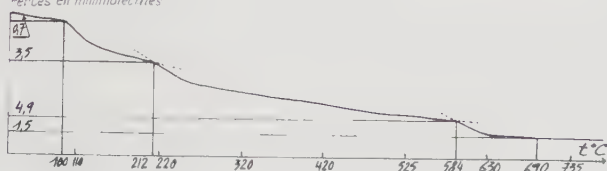


N° 95 :

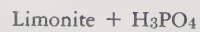


$$r = 2 \text{ gcm}^{-3}$$

Pertes en multimolécules

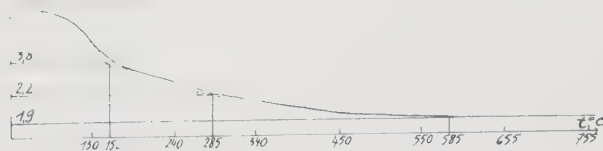


N° 165 :



$$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$$

PLANCHE 2-2

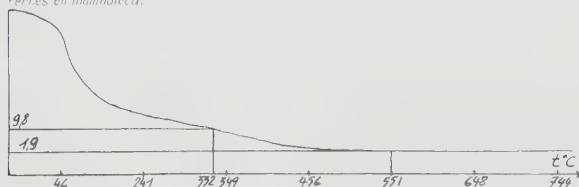


N° 185 :

Néphéline naturelle + H_3PO_4

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

Pertes en multimolécules.

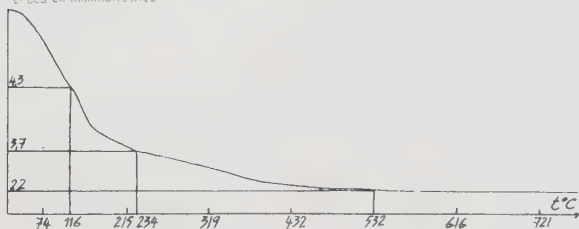


N° 178 :

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

Pertes en multimolécules

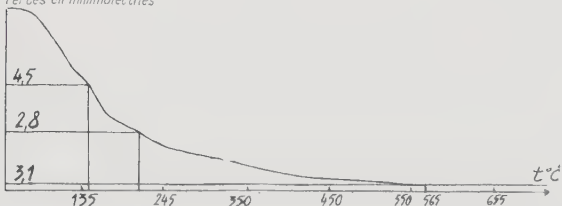


N° 169 :

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + \text{H}_3\text{PO}_4$

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

Pertes en multimolécules

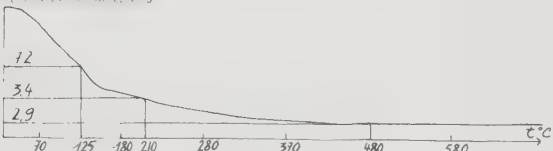


N° 135 :

$\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

Pertes en multimolécules

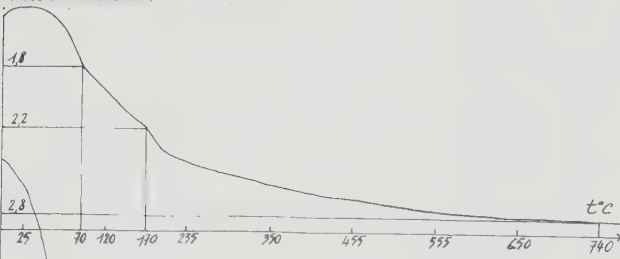


N° 58 :

Fayalite + H_3PO_4

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

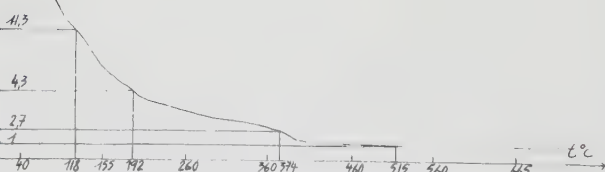
Pertes en multimolécules



N° 195 :

Anorthite synthétique + H_3PO_4

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$



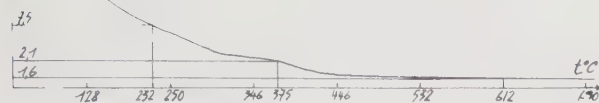
N° 142 :

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_4$

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

PLANCHE 2-2 (Suite)

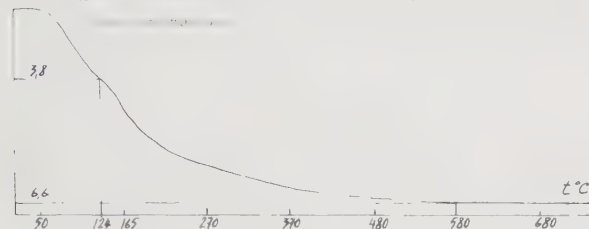
Pentes en amimolécules



N° 177 :

Verre de zéolithe tamis moléculaire
synthétique type A + H_3PO_4

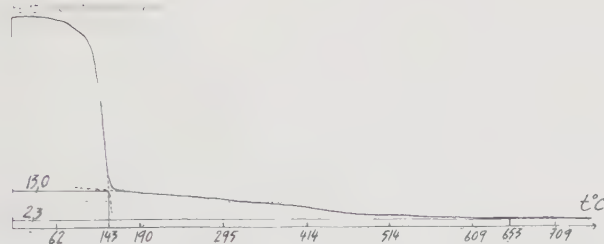
$$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$$



N° 182 :

Verre de grenat grossulaire synthétique
+ H_3PO_4

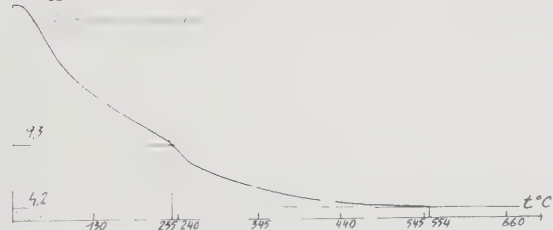
$$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$$



N° 175 :

Boëhmite + H_3PO_4

$$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$$

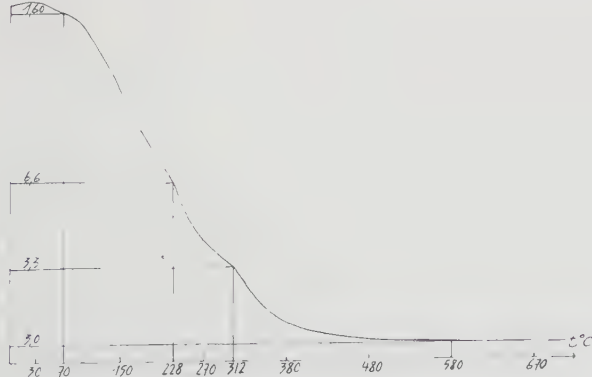


N° 157 :

$NaAlO_2 + H_3PO_4$

$$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$$

Pentes en amimolécules



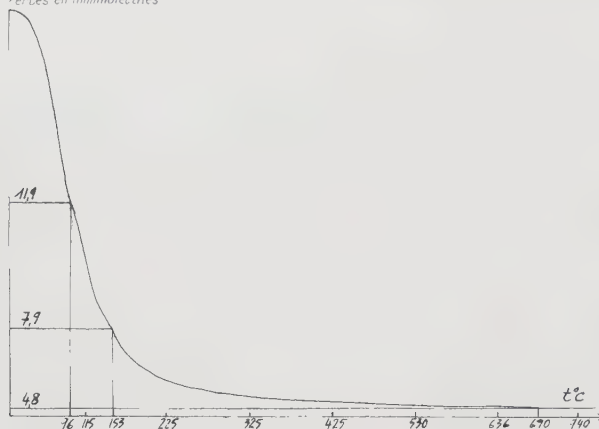
N° 189 :

$Be(OH)_2 + H_3PO_4$

$$r = 0,6 \text{ gcm}^{-3}$$

PLANCHE 2-2 (Suite)

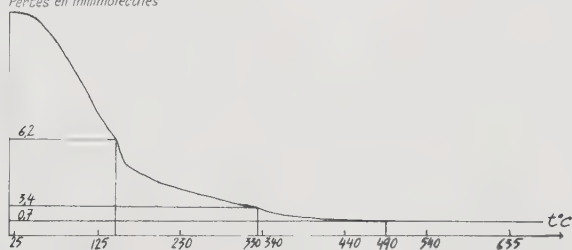
Pertes en millimolécules



N° 149 :

Acide borique technique fondu + H_3PO_4
 $r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

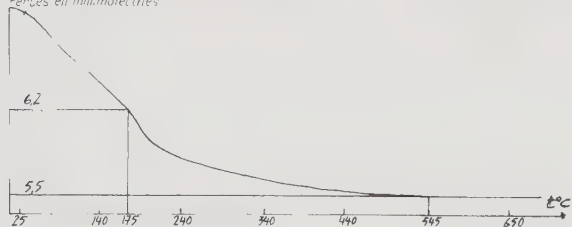
Pertes en millimolécules



N° 190 :

Laitier 122-H + H_3PO_4
 $r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

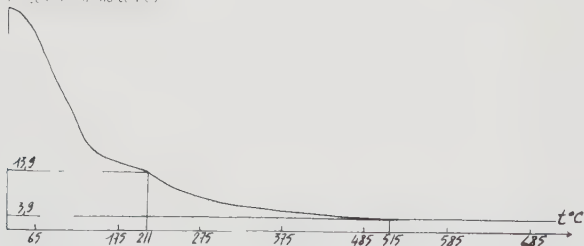
Pertes en millimolécules



N° 146 :

Verre 1231 A + H_3PO_4
 $r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

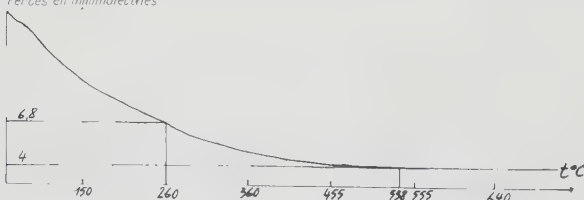
Pertes en millimolécules



N° 62 :

Verre 1231 B + H_3PO_4
 $r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

Pertes en millimolécules

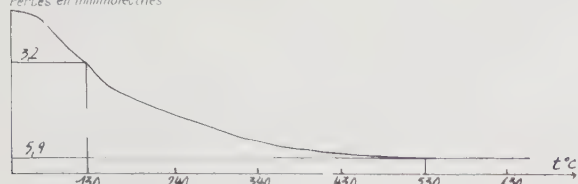


N° 121 :

Verre 1231 C + H_3PO_4
 $r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

PLANCHE 2-2 (Suite)

Pertes en millimolécules

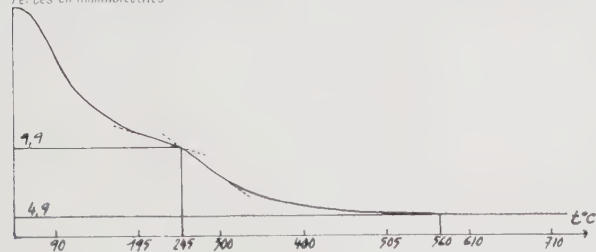


N° 120 :

Verre 1231 D + H₃PO₄

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

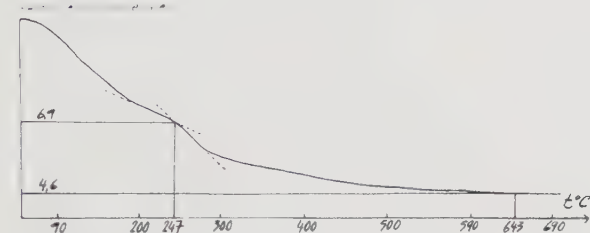
Pertes en millimolécules



N° 163 :

Verre 1231 E + H₃PO₄

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

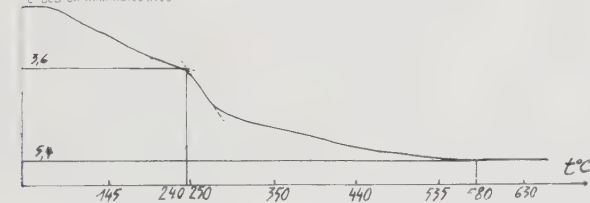


N° 99 :

Verre 1231 F + H₃PO₄

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

Pertes en millimolécules



N° 133 :

Verre 1231 G + H₃PO₄

$r = 1 \text{ gcm}^{-3}$

CHAPITRE III

Faisant suite à l'exposé général des données acquises, il paraît opportun d'aborder l'étude approfondie d'un liant qui se distingue des précédents par un rendement en eau élevé. Il s'agit de celui d'alumine hydratée (variété : hydrargillite).

W.D. KINGERY l'ayant examiné, conclut d'après un cliché de R.X. à la formation d'un corps amorphe et déduit qu'il s'est formé du phosphate biacide d'aluminium, d'après la vitesse de perte de poids, déterminée en fonction de la température. Ces constatations ne paraissent pas suffisantes et nous allons le montrer.

3.1 - Caractéristiques du ciment d'alumine

En mélangeant une quantité suffisante de poudre avec une solution d'acide phosphorique, il est possible de préparer une pâte faisant prise après 24 h environ de conservation à l'ambiance. Le solide présente un aspect porcelainique. Sa cohésion dépend de la forme géométrique qui lui a été imposée. Elle est faible dans le cas d'une plaquette et, en général, un fendillement se produit d'autant mieux que l'une de ses dimensions peut se négliger devant les autres.

La prise s'observe dans les conditions définies au chapitre I, pour un rapport poudre-liquide correctement choisi. Cependant, quelle que soit sa valeur, l'observation au microscope de petits éclats de matière révèle que l'hydrargillite encore présente se trouve noyée dans une matière non biréfringente, d'indice inférieur à celui du baume. Le résultat de cette observation est confirmé par l'examen aux R.X. qui montre des halos de diffusion en dehors des raies de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Le temps de prise dépend de la vitesse d'élimination de l'eau libre. A la température ordinaire, il est possible de le ramener de 24 h à 2 h en mettant à profit le fait qu'une solution phosphorique, partiellement neutralisée par de la baryte, acquiert la propriété d'éliminer au cours de sa conservation sur CaCl_2 une quantité d'eau double de celle perdue par l'acide pur ayant servi à la préparer, conservé dans les mêmes conditions.

Inversement, le maintien à 95 % d'humidité relative fait passer le temps de prise d'une pâte ($r = 2 \text{ gcm}^{-3}$) exempt de Ba^{2+} , de 24 h à 23 jours. Dans ces conditions, la masse, qui se comporte différemment suivant le rapport r adopté (fig. 3.1), fixe initialement une certaine quantité d'eau, puis l'élimine, sous un effet ana-

logue à celui de la synérèse d'un gel, avec d'autant plus de facilité que la valeur de r est plus élevée. Ce processus se révèle irréversible.

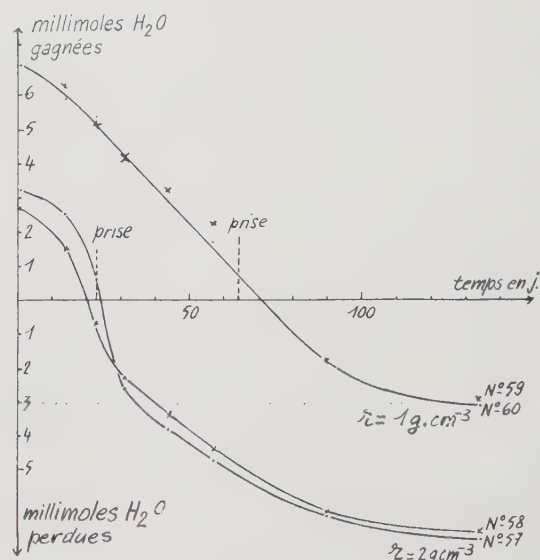


Fig. 3-1

Conservation à 95 % d'humidité relative de ciments à différents rapports poudre-liquide.

Après prise, il n'est plus possible, à l'exemple d'une argile durcie par dessiccation, ou du mélange correspondant à $r < 1 \text{ gcm}^{-3}$, de disperser le produit. Tout se passe comme si l'eau libre entravait l'organisation du colloïde sans retentir toutefois, nous allons le préciser, sur l'avancement de la réaction chimique.

3.2 - Etude cinétique

1 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ est spatulé sur plaque de verre avec $0,5 \text{ cm}^3$ de H_3PO_4 31 N, de manière à former une pâte homogène qui est recueillie en grande partie sur une lame de microscope tarée. Le temps est décompté depuis le début du mélange jusqu'au moment où l'ensemble, pesé après préparation, puis conservé dans un dessiccateur, est plongé dans de l'eau distillée. La matière est alors décollée de son support, dispersée à l'aide d'un

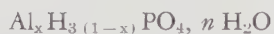
Tableau 3-1

Comportement du ciment d'alumine hydratée en fonction du temps

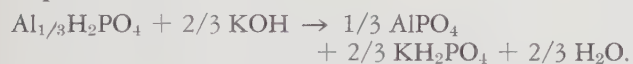
Données expérimentales				Valeurs rapportées au mélange pesant : 1,752 g				
t en mn	Poids traité en g	cm ³ ajoutés de KOH (N)	Poids de l'insoluble, en g, calciné à 900° C	Milli ions H ⁺ libres	Insoluble à l'état			
					hydraté	anhydre		Ecart %
					comp. moléculaire	Poids théorique en g	Poids expérimental en g	
2,75	1,189	2,28	0,526	9,93	1,83 Al PO ₄ 11,01 Al (OH) ₃	0,786	0,775	— 1,4
12,50	1,368	2,32	0,630	8,90	2,19 Al PO ₄ 10,68 Al (OH) ₃	0,811	0,806	— 0,6
15,00	0,899	1,53	0,411	9,00	2,16 Al PO ₄ 10,68 Al (OH) ₃	0,808	0,801	— 0,8
30,00	1,294	2,06	0,608	8,35	2,38 Al PO ₄ 10,46 Al (OH) ₃	0,824	0,824	0

doigt de caoutchouc ou d'un mortier d'agate suivant son état et dosée après ébullition, par une solution normale d'alcalin, en présence d'héliantine.

La quantité d'ions H⁺ obtenue est rapportée à celle que donnerait le mélange théorique pesant dans les conditions de l'essai : 1,752 g. Elle représente le tiers de l'acidité totale rémanente, car le produit de la réaction s'écrit :



et se comporte vis-à-vis de la base comme le phosphate biacide qui précipite AlPO₄ en fin de titration suivant l'équation :



Il en va bien ainsi, les calculs de vérification (tableau 3.1), en regard des données analytiques, le montrent.

En portant sur un graphique le nombre d'ions H⁺ consommés en ordonnée et, en abscisse, les valeurs de log. t où t figure le temps compté en minutes, il est venu une relation linéaire (fig. 3.2) s'exprimant :

$$(1) \quad \text{H}^+ = 5 + 1,37 \cdot \log. t \quad \text{avec } t \geq 1.$$

Nous l'avons vérifiée pour des périodes échelonnées depuis quelques minutes jusqu'à 26 jours, avec un écart relatif moyen de 2 % par rapport à la valeur théorique, que la prise se soit produite ou non, et indépendamment du mode de conservation (tableau 3.2).

Tableau 3-2

Vérification à long terme de la loi logarithmique

Temps en mn	Conservation	Milli ions consommés		
		Valeurs		Ecart % arrondi
		expéri- mentale	théorique	
1.243	sur CaCl ₂	8,90	9,20	— 3
1.380	»	9,10	9,30	— 2
1.419	à 95 % H.R.	9,40	9,30	1
4.560	»	10,00	10,00	0
18.470	»	10,50	10,80	— 3
37.440	sur CaCl ₂	10,80	11,30	— 4

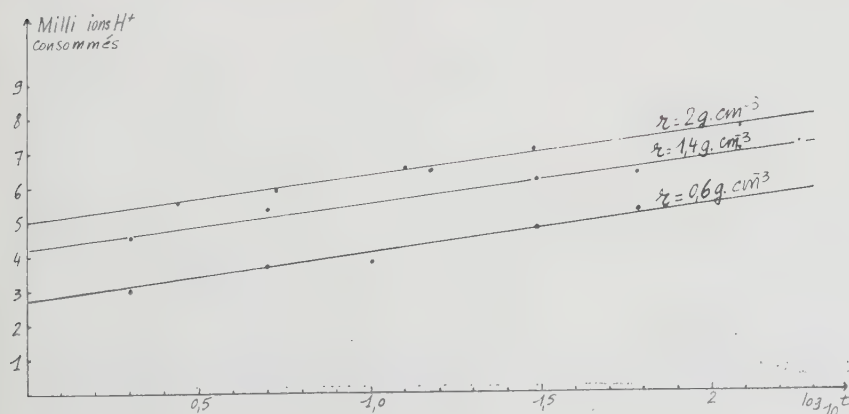


Fig. 3-2

Cinétique du ciment d'alumine à la température ordinaire (H₃PO₄ 31 N).
Effet de r.

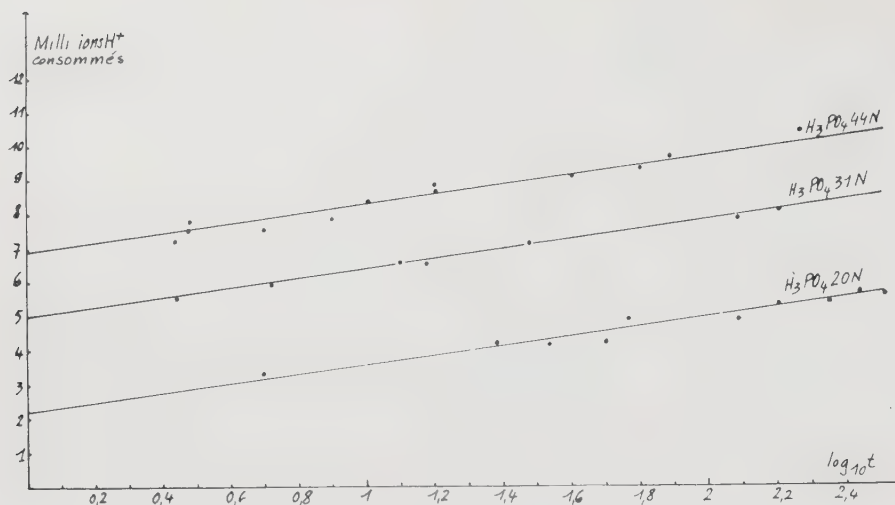


Fig. 3-3

Cinétique du ciment d'alumine à la température ordinaire.
Effet de l'acidité.

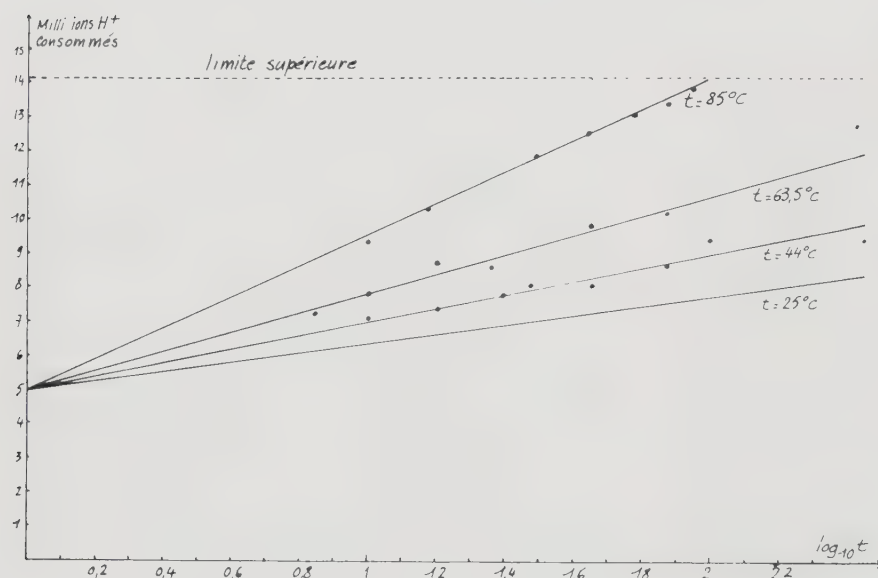


Fig. 3-4

Cinétique du ciment d'alumine (H_3PO_4 31 N).
Effet de la température.

La constante apparaissant dans l'expression (1), déterminée par extrapolation au temps unité, varie avec le rapport poudre-liquide, ainsi qu'il ressort des essais pratiqués avec $r = 1,4$ et $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$.

Par contre, la pente $\lg \beta$ ne dépend pas de l'acidité (fig. 3.3). Les manipulations effectuées en faisant choix de la condition $r = 2 \text{ g.cm}^{-3}$ et de l'acide 31 N (fig. 3.4) démontrent qu'elle est fonction de la température. La loi d'Arrhénius est vérifiée (fig. 3.5) et son expression numérique :

$$(2) \quad L \lg \beta = - \frac{4150}{RT} + 7,15$$

fait ressortir que l'énergie d'activation du processus atteint $4,15 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

La loi logarithmique est connue pour régir la vitesse d'oxydation du zinc métallique (27), pour lequel une diffusion interstitielle du métal s'établit au travers de la couche corrodée.

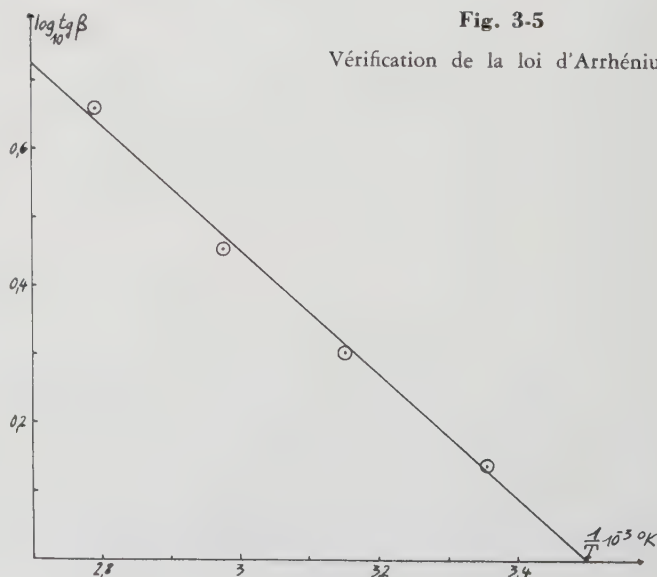


Fig. 3-5

Vérification de la loi d'Arrhénius.

Dans notre cas, une justification peut en être donnée. En effet, soit $\frac{dH}{tg \beta}$, la probabilité pour que dH ions échappent à la réaction chimique. La probabilité $P_H(K)$ de K reproductions de l'événement (figuré par la non consommation de $\frac{H}{tg \beta}$ ions hydrogène) au cours de $\int dH$ épreuves est, d'après la loi de Poisson :

$$P_H(K) = \left[\exp - \frac{H}{tg \beta} \right] \cdot \frac{\frac{H}{tg \beta}^K}{K!}$$

et celle de sa non apparition :

$$P_H(0) = \exp - \frac{H}{tg \beta}.$$

Nous écrivons que la vitesse est proportionnelle à cette dernière valeur, c'est-à-dire à la probabilité de disparition des protons :

$$\frac{dH}{dt} = A \cdot \exp - \frac{H}{tg \beta}.$$

Il vient par conséquent, compte tenu que $H = 0$ pour $t = 0$.

$$(3) \quad H = tg \beta L \left(\frac{At}{tg \beta} + 1 \right)$$

c'est-à-dire l'expression expérimentale (1) puisque $\frac{At}{tg \beta}$ est, ou devient rapidement, très supérieur à 1.

La probabilité introduite semble pouvoir se rattacher au pK_1 de l'acide, comme il ressort de la figure 3.6 où sont reportées en ordonnées les valeurs de $\frac{1}{tg \beta}$ et celles de pK_1 en abscisse. La relation s'écrit :

$$(4) \quad \frac{1}{tg \beta} = 1108 \exp - 3,40 pK_1$$

et traduit le fait que la cinétique, toujours imposée par

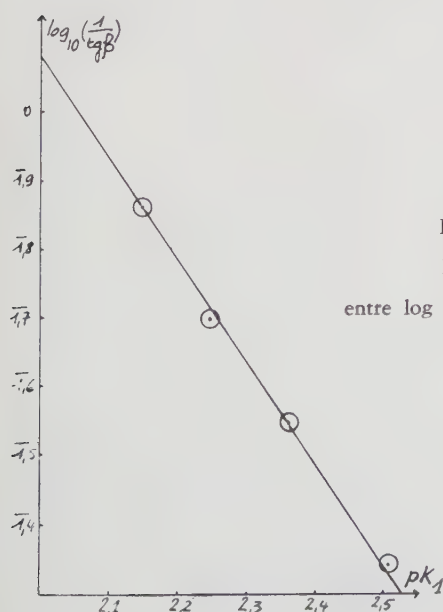


Fig. 3-6
Relation
entre $\log \left(\frac{1}{tg \beta} \right)$ et pK_1 .

le mécanisme le plus lent, demeure sous l'étroite dépendance du pK_1 de l'acide.

En d'autres termes, il faudrait envisager que la réaction chimique entraîne le dédoublement du sel formé pour reconstituer H_3PO_4 . L'expérience, nous le montrons, n'infirme pas cette déduction.

Enfin, comme pK_1 augmente avec la température (fig. 2.1), il faudrait admettre que la probabilité pour que les protons échappent à leur destinée naturelle, est d'autant moins importante que la solution présente une constante d'acidité plus faible. Ce point paraît surprenant. Cependant, en utilisant un mélange d'acide, calculé de manière à augmenter comme à diminuer pK_1 par addition de H_2SO_4 ou de HF , nous avons observé que le temps de prise du verre 1232 D, de 27 mn avec l'acide pur, s'est trouvé ramené à 4 mn en utilisant la deuxième solution, et reporté à plus de 100 mn en faisant usage de la première.

3.3 - Investigation par des méthodes thermiques

L'analyse thermogravimétrique du ciment pris (fig. 3.7) fait ressortir l'existence d'un palier vers $160^\circ C$ marquant la fin d'une déshydratation tout en la séparant de celle de l'hydrargillite qui débute vers $210^\circ C$. La pyrolyse se poursuit ensuite jusqu'à $600^\circ C$ environ et présente une allure voisine de celle que donne $Al(OH)_3$.

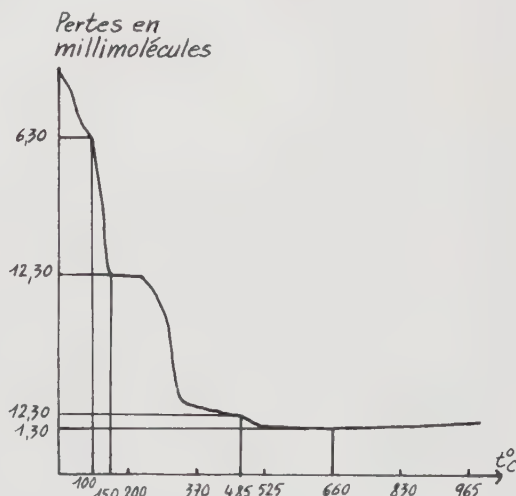


Fig. 3-7

A.T.P. du ciment d'alumine pris (H_3PO_4 31 N - $r = 2 \text{ gcm}^{-3}$) chauffé à $150^\circ C \text{ h}^{-1}$.

(Les pertes pendant la conservation atteignent 8,4 millimolécules d'eau).

Par A.T.D. (fig. 3.8), un pic double endothermique apparaît à 120° et $125^\circ C$, traduisant la présence d'eaux, libre et faiblement liée. D'autres accidents caractérisent l'hydrargillite, ceux absorbant de la chaleur qui s'observent à 230 , 300 et $500^\circ C$. Pour un rapport poudre-liquide faible, le premier est renforcé par suite de l'une des trans-

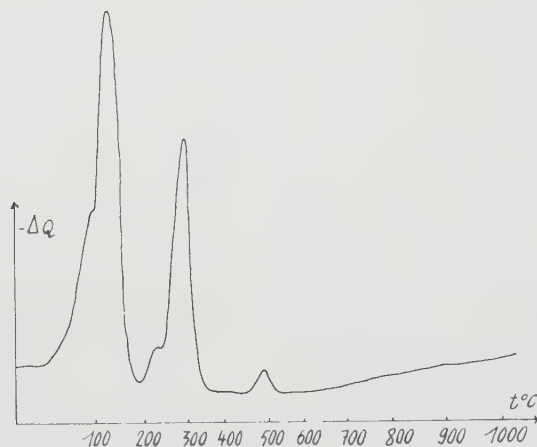


Fig. 3-8

A.T.D. du ciment d'alumine pris (H_3PO_4 31 N - $r = 2 \text{ gcm}^{-3}$).

formations thermiques du phosphate biacide d'aluminium alors présent. Le diagramme de la figure 3.9 le révèle clairement. Il a été obtenu à partir d'un mélange de caractéristiques suivantes : H_3PO_4 44 N — $r = 0,85 \text{ g.cm}^{-3}$, séché préalablement à poids constant à 105°C et dont le rendement en eau atteint 58,5 % (fig. 3.10).

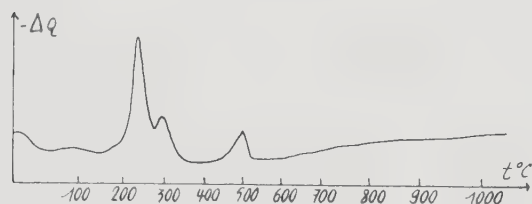


Fig. 3-9

A.T.D. du mélange $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 44 N
($r = 0,85 \text{ gcm}^{-3}$) séché à 105°C .

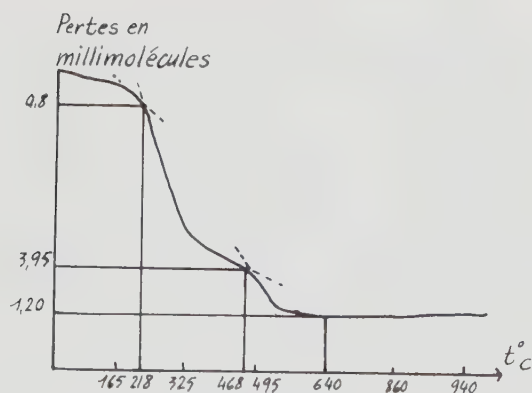


Fig. 3-10

A.T.P. du ciment d'alumine (H_3PO_4 44 N - $r = 0,85 \text{ gcm}^{-3}$) séché à 105°C et chauffé à 150°C h^{-1}

(Ce produit a repris 0,8 millimolécules entre la fin du séchage et la calcination à la thermo-balance).

L'existence d'effets à basse température nous a incité à maintenir dans une étuve réglée à 105°C des pâtes de ciment fraîchement préparées, qui non seulement ne présentèrent plus de pertes avant 210°C après avoir atteint un poids constant, mais donnèrent encore des départs en eau identiques à ceux des produits traités par thermobalance.

Ainsi purent être entrepris des séchages statiques, destinés à calculer, en fonction de la quantité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ introduite, le nombre d'ions H^+ engagés par la réaction chimique. Les essais furent conduits de façon systématique, avec des quantités pesées de liquide comme de poudre, en faisant varier d'abord le rapport r de 0,2 à 2 gcm^{-3} , limite au delà de laquelle le mélange n'est plus possible, puis le titre de l'acide.

En traduisant sur un graphique (fig. 3.11) la fonction $\log \frac{H_0 - H}{H_0} = f(c)$, avec :

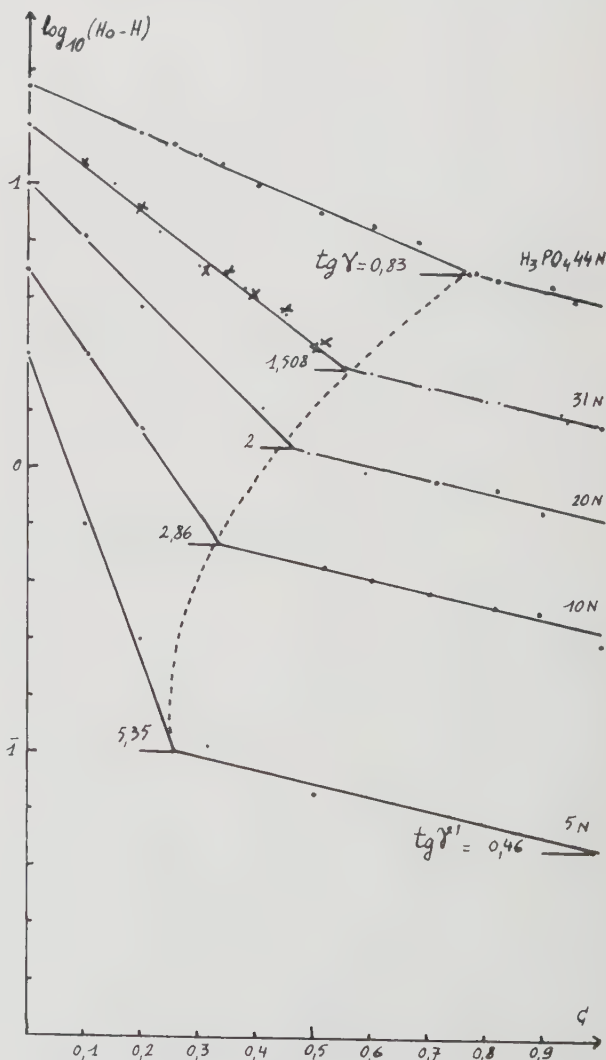


Fig. 3-11

Résultat des séchages statiques à 105°C .

- $\text{Al}(\text{OH})_3$ telle quelle
- + $\text{Al}(\text{OH})_3$ surbroyée.

H_0 le nombre de millions à l'origine,
 H le nombre de millions consommés,
 c valeur numérique de la masse d'alumine hydratée introduite,
 les calculs ayant été rapportés à un volume constant de 0,5 cm³ d'acide, il est venu la relation linéaire suivante :

$$(5) \quad \log \frac{H_0 - H}{H_0} = -tg \gamma \cdot c$$

valable dans le domaine $0 < c \leq c_1$, la borne supérieure prenant une valeur d'autant plus élevée que la normalité augmente.

Elle présente au delà une pente différente qui ne dépend plus de l'acidité initiale et s'exprime :

$$\log \frac{H_0 - H}{H_0} = -[tg \gamma \cdot c_1 + 0,46 (c - c_1)],$$

soit :

$$(6) \quad H = H_0 (1 - K \cdot \exp - 1,06 \cdot c)$$

avec $K = \exp - 2,303 \cdot c_1 (tg \gamma - 0,46)$,
 pour $c_1 \leq c < 1$.

L'expression (5) peut être mise sous une autre forme qui résulte de l'interprétation du terme $tg \gamma$. En effet, l'étude statistique montre l'existence d'une corrélation

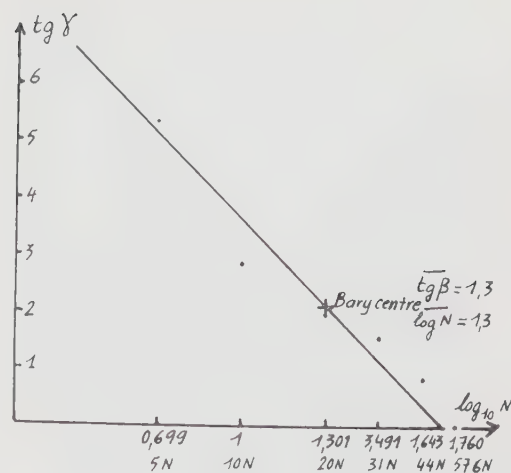


Fig. 3-12

Droite de régression.

entre $\log N$ et $tg \gamma$, avec un coefficient de 0,98 (fig. 3.12). L'équation de la droite de régression s'écrit, en commettant une erreur de 2 % sur la valeur de la pente :

Tableau 3-3

Evolution du rendement en fonction de r et de l'acide

H ₃ PO ₄ Al (OH) ₃	44 N		31 N					
	Normale		Normale			Surbroyée		
r en gcm ⁻³	H ₀ — H	Rend ^t %	r en gcm ⁻³	H ₀ — H	Rend ^t %	r en gcm ⁻³	H ₀ — H	Rend ^t %
0,000	22,26	0,0	0,000	15,50	0,0	0,000	15,50	0,0
0,204	14,76	32,6	0,150	10,16	34,4	0,100	11,84	23,6
0,256	13,74	38,3	0,225	6,70	56,8	0,200	8,46	45,4
0,301	12,66	43,1	0,301	5,09	67,2	0,312	4,88	68,5
0,342	11,73	47,3	0,376	4,27	72,4	0,353	4,93	68,2
0,406	9,47	57,4	0,452	3,47	77,6	0,392	4,10	74,2
0,513	7,82	64,9	0,599	2,16	86,1	0,502	2,63	83,0
0,603	7,22	67,5	0,710	1,90	87,7	0,519	2,78	82,4
0,684	6,21	72,1	0,797	1,73	88,8			
0,769	4,78	78,5	0,820	1,72	88,9			
0,821	4,53	79,6	0,926	1,54	90,0			
0,912	4,29	80,7	0,939	1,45	90,6			
0,951	3,83	82,8	0,994	1,40	91,0			

H ₃ PO ₄ Al (OH) ₃	20 N		10 N		5 N	
	Normale		Normale		Normale	
r en gcm ⁻³	H ₀ — H	Rend ^t %	r en gcm ⁻³	H ₀ — H	r en gcm ⁻³	H ₀ — H
0,000	10,15	0,0	0,000	5,01	0,000	2,50
0,101	6,57	35,3	0,102	2,51	0,100	0,63
0,197	3,60	64,5	0,196	1,37	0,199	0,25
0,307	2,18	78,5	0,304	0,87	0,318	0,10
0,411	1,61	83,1	0,515	0,45	0,498	0,07
0,490	1,13	88,8	0,600	0,40		
0,589	0,96	90,5	0,704	0,36		
0,715	0,89	91,2	0,816	0,33		
0,820	0,82	91,9	0,902	0,31		
0,897	0,69	93,1	0,999	0,24		
1,014	0,64	93,6				

$$(7) \quad \lg \gamma = 5 \log \frac{N_{\infty}}{N_0}$$

où N_{∞} représente la normalité de H_3PO_4 pur et N_0 celle de la solution utilisée.

En portant (7) dans (5), nous avons :

$$\log \frac{H_0 - H}{H_0} = \log \frac{N_{\infty}}{N_0} - 5 \cdot c$$

soit, puisque $N_0 = 2 H_0$,

$$(8) \quad H = H_0 \left[1 - \frac{28,85}{H_0} - 5 \cdot c \right]$$

Il découle de (8) que les protons ne doivent pas attaquer $Al(OH)_3$ si $N_0 = N_{\infty} = 57,72$. La difficulté expérimentale s'ajoutant pourrait expliquer que les essais entrepris pour vérifier ce point n'aient pas abouti. La contradiction se lève cependant, puisque l'acide anhydre n'existe pas, étant donné l'équilibre dynamique s'établissant alors avec la forme pyrophosphorique.

Dans le cas général, le coefficient de dissociation restant compris entre les limites déjà précisées au chapitre II, il est préférable de l'introduire dans (8) de manière à obtenir une écriture plus homogène. Sachant que :

$$\log \frac{N_0}{N} = -0,22044 \alpha,$$

il vient :

$$(9) \quad H = H_0 \cdot (1 - \exp - 2,54 \alpha \cdot c)$$

avec $0,15 \leq \alpha \leq 3$.

Les expressions (6) et (9) permettent de calculer à l'équilibre et en fonction de la quantité d'alumine introduite, le nombre de protons devant disparaître. Elles ne semblent pas dépendre, il faut le préciser, de la surface spécifique de la poudre, qui a pu être augmentée 3,5 fois, sans entraîner de modifications notoires (tableau 3.3).

La réaction chimique n'est pas stœchiométrique et le rendement décroît lorsque le titre augmente. Avec la solution 31 N et 1 g d'alumine par exemple, il atteint 91 %, valeur limite qui a été reportée ($H_0 - H = 1,4$), sur la figure 3.4.

Enfin, nous considérons que le domaine régi par (6) (fig. 3.11) représente celui où se produit la prise du ciment. Il en va ainsi, et d'autant mieux sur le plan expérimental, que l'acide est plus concentré, puisque la quantité accrue de colloïde confère alors au solide d'indéniables propriétés de cohésion.

3.4 - Données optiques

Le corps amorphe n'est pas modifié tant que la température à laquelle il est maintenu ne dépasse 100° C. Au delà, l'eau retenue s'élimine et il cristallise. Les clichés de R.X. permettent en effet de déceler en plus de celle de l'hydrargillite, la présence d'un mélange d'orthophosphates neutres d'aluminium, formes isotopes de celle de SiO_2 , où le phosphoquartz (*) prédomine sur

la phosphocrystalbite, pour autant qu'une pâte n'ait pas été séchée avant d'avoir durci.

Quelle que soit la valeur du rapport r , ces transformations se produisent avec une augmentation de la surface spécifique. Elle passe par exemple de 0,3 à 0,7 $m^2 \cdot g^{-1}$ entre 25 et 125° C pour le produit préparé avec 0,5 cm^3 d'acide 44 N sur 0,5 g de $Al(OH)_3$.

Vers 230° C, la boëhmite se forme par suite de la déshydratation partielle de l'hydrargillite. Enfin, à l'état anhydre Al_2O_3 apparaît, de même que $AlPO_4$ sous forme de phosphotridymite mal cristallisée.

Les mélanges qui se comportent conformément à l'expression (9) se distinguent encore par les particularités suivantes. Séchés à 105° C, ils cristallisent, l'alumine employée contenant une petite quantité de sodium, le composé $NaAl_3H_{14}(PO_4)_8 \cdot 3$ ou 4 H_2O :

d_{hkl} Å	I
8,58	ti
3,72	tti
3,70	ti
2,95	i

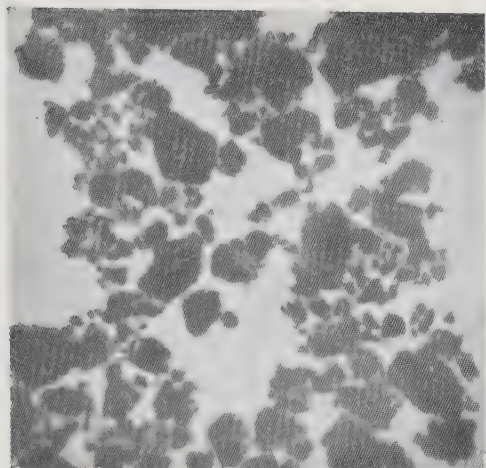
Tableau 3-4

Clichés de R.X. du ciment d'alumine
(K α Cu - 35 KV - 4 mA - Pose 3 h)

H ₃ PO ₄ — 31 N			
$r = 2 \text{ g cm}^{-3}$		$r = 1 \text{ g cm}^{-3}$	$r = 0,43 \text{ g cm}^{-3}$
Séchage à		H ₃ PO ₄ — 44 N	
135° C		105° C	
d_{hk} , en Å	I	d_{hk} , en Å	I
4,80	<i>i</i>	6,07	> <i>f</i>
4,34	<i>i</i>	4,80	<i>ti</i>
4,08	<i>i</i>	4,31	<i>ti</i>
3,37	<i>i</i>	4,10	<i>m</i>
3,19	<i>m</i>	3,89	<i>large</i>
2,86	< <i>m</i>	3,37	<i>ti</i>
2,51	< <i>i</i>	3,16	<i>f</i>
2,44	< <i>m</i>	2,87	<i>tf</i>
2,38	< <i>m</i>	2,67	<i>ttf</i>
2,29	<i>f</i>	2,51	> <i>f</i>
2,22	<i>m large</i>	2,45	<i>m</i>
2,14	< <i>m</i>	2,37	<i>m</i>
2,04	<i>m</i>	2,30	< <i>m</i>
1,99	< <i>m</i>	2,21	<i>m</i>
1,91	<i>f</i>	2,14	<i>m</i>
1,88	<i>f</i>	2,04	<i>m</i>
1,84	<i>f</i>	1,98	<i>m</i>
1,79	> <i>f</i>	1,91	< <i>m</i>
1,74	> <i>f</i>	1,83	> <i>m</i>
1,72	<i>f</i>	1,80	<i>m</i>
1,68	> <i>f</i>	1,74	<i>m</i>
1,63	<i>f</i>	1,71	< <i>m</i>
1,54	<i>f</i>	1,68	> <i>m</i>
1,50	<i>ttf</i>	1,63	< <i>m</i>
1,45	> <i>m</i>	1,55	<i>m</i>
1,43	> <i>f</i>	1,45	> <i>m</i>
		1,44	<i>f</i>
		1,41	<i>f</i>
		1,38	> <i>m</i>
		1,35	<i>f</i>
		1,32	> <i>f</i>
		8,70	<i>i</i>
		7,64	<i>tf</i>
		5,83	<i>tf</i>
		4,80	<i>ti</i>
		4,31	<i>ti</i>
		4,05	<i>ti</i>
		3,75	<i>m</i>
		3,33	<i>ti</i>
		3,13	<i>tf</i>
		2,93	<i>tf large</i>
		2,65	<i>f</i>
		2,44	<i>i</i>
		2,36	<i>f</i>
		2,26	<i>f</i>
		2,21	<i>f</i>
		2,12	<i>f</i>
		2,03	<i>f</i>
		1,97	<i>tf</i>
		1,81	<i>i</i>
		1,72	<i>f</i>
		1,69	< <i>i</i>
		1,62	<i>tf</i>
		1,57	<i>tf</i>
		1,54	< <i>i</i>
		1,44	<i>f</i>
		1,39	<i>tf</i>
		1,37	> <i>i</i>
		1,34	<i>tf</i>
		1,31	<i>tf</i>
		1,29	<i>tf</i>
		1,25	<i>tf</i>
		5,61	< <i>m</i>
		4,87	< <i>m</i>
		4,31	<i>i</i>
		4,05	<i>ti</i>
		3,65	<i>m</i>
		3,40	<i>i</i>
		3,13	< <i>m large</i>
		2,87	<i>m</i>
		2,69	< <i>m</i>
		1,50	<i>i</i>
		2,35	< <i>m</i>
		2,21	< <i>m</i>
		2,13	< <i>m</i>
		2,03	<i>f</i>
		1,94	< <i>m</i>
		1,84	< <i>m</i>
		1,74	<i>f</i>
		1,71	<i>tf</i>
		1,66	<i>f</i>
		1,62	< <i>m</i>
		1,59	< <i>m</i>
		1,54	< <i>m</i>
		1,50	<i>f large</i>
		1,44	> <i>f</i>
		1,41	<i>f</i>
		1,38	> <i>f</i>
		1,34	<i>f</i>
		1,31	<i>f</i>
		1,28	> <i>f</i>
		1,26	<i>tf</i>
		1,24	<i>tf</i>

ti : très intense — i : intense — m : moyen — f : faible
tf, tt : très et très très faible.

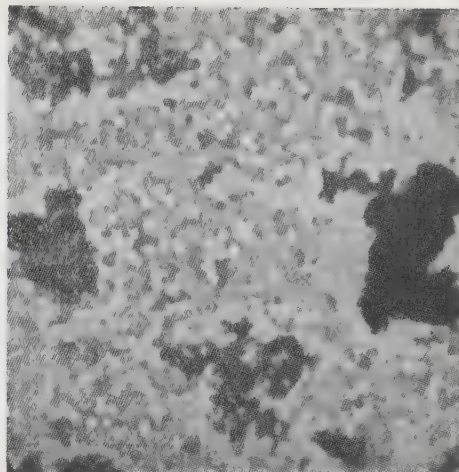
(*) Cf. note page 21.



Gr. 5.000

Fig. 3-13

Ciment frais vu au microscope électronique.



Gr. 12.000

Fig. 3-14

Altération des fines particules du ciment ayant séjourné dans l'eau distillée.

Clichés de Mme A. Oberlin

identifié par F. BOUVIER D'YVOIRE (28). Complètement calcinés, ils contiennent du métaphosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, terme final de la transformation du sel biacide, dont l'évolution ne se manifeste pas nettement sur les clichés de R.X. du produit élevé progressivement en température (tableau 3.4).

L'observation au microscope électronique des particules donnant une suspension stable par dispersion dans l'eau distillée de la masse, pulvérisée après sa prise, montre (fig. 3.13) qu'elles sont d'un contour anguleux, cohérentes et peu transparentes aux électrons. Leur séjour dans l'eau les altère (fig. 3.14) en provoquant une hydrolyse superficielle et la libération d'ions H^+ .

Les I.R., par contre, apportent des informations mieux utilisables, qui concernent la nature des liaisons

existant dans le ciment durci. Ils révèlent (fig. 3.15) d'une part, l'absorption apparaissant à 3440 cm^{-1} le prouve, que les OH^- présents sont fortement polymérisés et, d'autre part, qu'il subsiste, en dépit d'un séchage à la température ordinaire sous une pression de 10^{-4} mm de Hg, de l'eau libre, décelée par le pic moyen large, centré à 1650 cm^{-1} .

Il faut enfin signaler que des essais en résonance magnétique nucléaire ont confirmé les précédentes observations. Deux raies superposées sont décelées. La première, qui est fine, correspond à H_2O et disparaît par séchage à 105°C . L'importance de la largeur de la seconde prouve qu'elle est due à des OH^- et que les protons se trouvent à proximité d'autres ou d'atomes de phosphore ou d'aluminium.

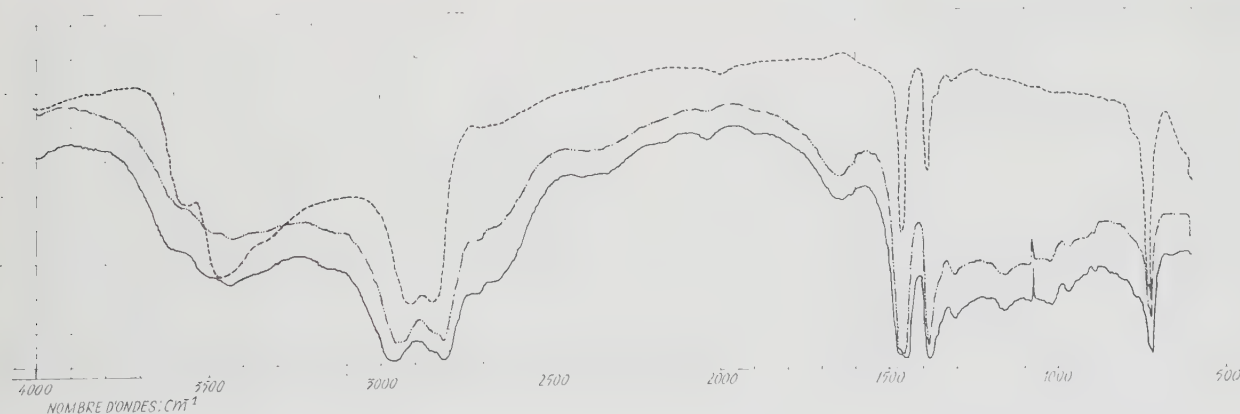


Fig. 3-15

Spectre I.R. du ciment d'alumine et de l'hydrargillite (montage dans la vaseline).

----- $\text{Al}(\text{OH})_3$ $r = 1\text{ g cm}^{-3}$ ——— $r = 2\text{ g cm}^{-3}$ — $\text{H}_3\text{PO}_4\text{ 31 N}$

3.5 - Détermination de la composition du colloïde

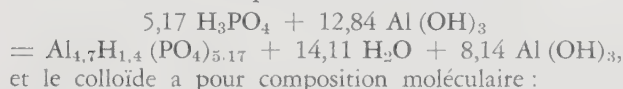
Les manipulations ont porté sur le mélange de caractéristiques : $r = 2 \text{ g/cm}^3$, H_3PO_4 31 N, dont les conditions d'équilibre ont été énoncées par ailleurs.

L'eau de dilution de l'acide se trouve dans des lacunes ouvertes puisqu'elle est facilement évacuée sous l'action d'un vide modéré. La quantité de celle retenue, dont la présence a été décelée en A.T.D., se détermine aisément au cours de l'interprétation du thermogramme du ciment pris (fig. 3.7). Après avoir effectué 12 mesures distinctes et vérifié en traçant la droite de Henry, que la dispersion des résultats suit l'une des lois de Laplace, nous avons obtenu la valeur de :

$$10,87 \pm 0,95 \text{ millimoles.}$$

L'écart type atteint 1,81 et la précision a été calculée au seuil de 0,05. Ce résultat est recoupé par l'essai de séchage statique à 80°C qui, permettant d'en éliminer la partie libre sans altération décelable, a donné le chiffre moyen de 10,6 millimoles d'eau liée.

La réaction chimique s'écrit en définitive :



Sa déshydratation en fonction de la température a été étudiée en introduisant dans le four de la thermo-balance mis en régulation 2 à 300 mg de ciment ayant été maintenu après sa prise, sous une pression de 10^{-1} mm de Hg, pour évacuer toute l'eau libre (fig. 3.16).

La vitesse de perte de poids, V , en dehors des périodes de mise en équilibre thermique et de fin de réaction, reste constante et traduit le fait d'une cinétique d'ordre nul. Les mesures de V permettent d'estimer, avec une incertitude d'au moins 30 %, l'énergie d'activation (fig. 3.17). En effet, en posant :

$$V = V_0 \cdot \exp - \frac{E^*}{RT}$$

il est venu, sachant que 1 millimètre de papier se déroule en 1,82 mn.

$$E^* = 19 \pm 3 \text{ Kcal mole}^{-1},$$

valeur supérieure à celle qui se déduit de la position du pic d'absorption observé sur le spectre I.R. à 3440 cm^{-1} .

En effet, il est connu que la polymérisation de OH^- abaisse la fréquence de la vibration de valence (3600 cm^{-1} pour le monomère) comme elle augmente son contenu énergétique. D'après les données extraites de G.C. PIMENTEL et A.L. Mc SLELLAN (29), il atteint 6 Kcal mole^{-1} , soit le double pour H_2O . Le complément devant être apporté au système représente, à notre sens, le travail d'extraction des molécules d'eau.

Elles se comportent d'ailleurs indépendamment les unes des autres puisque la vitesse avec laquelle elles s'échappent n'est pas fonction de leur concentration. En s'éliminant, elles provoquent enfin, les déterminations de

surface spécifique l'ont montré, de profondes perturbations dans la structure du colloïde et la création de liaisons nouvelles, entraînant la cristallisation de phospho-quartz.

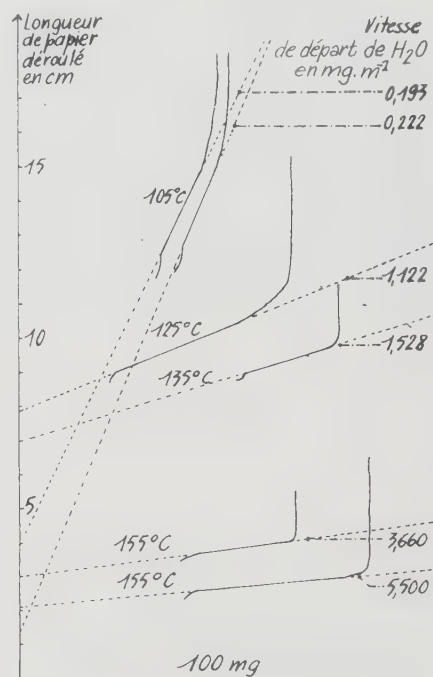


Fig. 3-16

Vitesse de séchage du ciment d'alumine hydratée (H_3PO_4 31 N — $r = 2 \text{ gcm}^{-3}$).

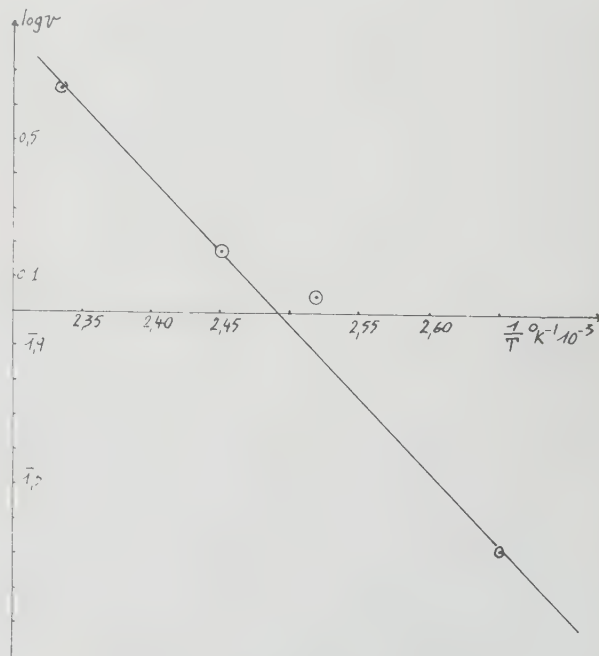


Fig. 3-17

Etude de $\log v$ en fonction de $\frac{1}{T}$

CHAPITRE IV

Ce chapitre est consacré à l'exposé des résultats auxquels nous sommes parvenu, en cherchant à établir, à l'aide des R.X., la structure des ciments d'alumine et de glucine hydratées, dont les propriétés figurent aux chapitres II et III.

4.1 - Rappel succinct de la théorie de l'analyse généralisée de Fourier

Le développement suivant a été utilisé en premier par B.E. WARREN, H. KRUTTER et O. MORNINGSTAR (30).

Soient un faisceau monochromatique I_0 tombant sur des atomes et 2θ l'angle qu'il forme avec la direction de la radiation diffractée, d'amplitude :

$$(1) \quad E = \sum_n f_n \cdot \exp \frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_n$$

où $\vec{r}_n$ figure le vecteur de position de l'atome de facteur de diffusion f_n , $\vec{S}_0$ et $\vec{S}$ étant les vecteurs unitaires dirigés suivant I_0 et la direction d'observation.

L'équation de Debye, donnant l'intensité diffusée par un ensemble de N groupements formulaires contenant chacun des atomes de type $m, n, \dots$, s'obtient en calculant la valeur moyenne du produit de (1) par sa quantité conjuguée :

$$(2) \quad \bar{I}(s) = N \sum_m f_m^2 + \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin 2\pi s \cdot r_{mn}}{2\pi s \cdot r_{mn}}$$

avec $s = \frac{1}{\lambda} \sin \theta$ mod $(\vec{S} - \vec{S}_0) = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$. La première

somme est effectuée sur tous les atomes d'un groupement formulaire, et les deux autres sur chaque paire d'atomes différents, quelle que soit leur appartenance.

Pour pratiquer l'inversion de FOURIER, (2) doit être transformée puisque f_m dépend de s . Supposons qu'il puisse se définir par :

$$f_m = K_m \cdot f_e,$$

K_m étant le nombre effectif d'électrons de l'atome considéré et f_e le facteur de diffusion par électron, tel que :

$$f_e = \frac{\sum_m f_m}{\sum_m Z_m}.$$

En introduisant la densité électronique moyenne Q_0 et la fonction :

$$4\pi r^2 Q(r) dr = \sum_n a_n \cdot K_n,$$

qui représente la somme étendue à un groupement formulaire des produits de K_n par le nombre moyen a_n d'atomes de chaque type présents entre les sphères de rayon r et $r + dr$, décrites autour de l'un d'eux de type n , (2) devient :

$$(3) \quad \bar{I}(s) = N \left[\sum_m f_m^2 + 4\pi f_e^2 \int_0^\infty \sum_m K_m (Q(r) - Q_0) \cdot r^2 \cdot \frac{\sin 2\pi s \cdot r}{2\pi s \cdot r} dr \right. \\ \left. + 4\pi f_e^2 \int_0^\infty \sum_m K_m Q_0 r^2 \cdot \frac{\sin 2\pi s \cdot r}{2\pi s \cdot r} dr \right]$$

expression dans laquelle la deuxième intégrale devient rapidement négligeable dès que r augmente.

Les termes sous le signe $\int$ ne dépendant plus que de r , (3) donne par inversion de Fourier :

$$(4) \quad 4\pi r^2 \sum_m K_m Q(r) = 4\pi r^2 Q_0 \sum_m K_m \\ + 8\pi r \sum_m K_m^2 \int_0^\infty s \cdot i(s) \cdot \sin(2\pi r \cdot s) ds$$

ou :

$$(5) \quad i(s) = \left(\frac{\bar{I}(s)}{N \sum_m f_m^2} - 1 \right)$$

4.2 - Technique expérimentale et analyse de Fourier, appliquée aux ciments d'alumine et de glucine hydratées

Les échantillons soumis aux R.X. présentent les caractéristiques suivantes :

Ciment d'alumine hydratée :

$r = 2 \text{ g.cm}^{-3}$, H_3PO_4 31 N, stabilisation à 60°C .

Ciment de glucine hydratée :

$r = 0,6 \text{ g.cm}^{-3}$, H_3PO_4 31 N, maintien dans un dessiccateur.

Pour calculer les compositions atomiques figurant dans le tableau 4.1, nous avons admis que la matière amorphe engendrée dans le premier s'écrivait $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et compté les 4 millimolécules d'eau libre que contenait encore le second au moment de son emploi (cf. chap. 2).

Fig. 4-1

Ciment d'alumine hydratée.
Enregistrement microphoto-
métrique du spectre de R.X.

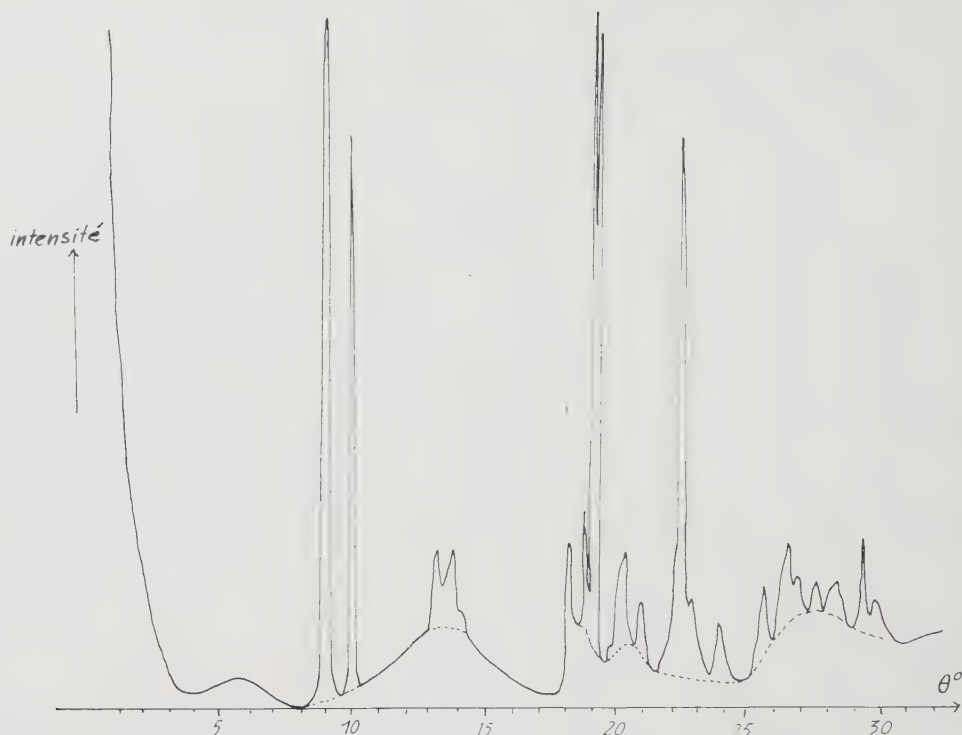


Tableau 4-1

en %	P	Be	Al	O	H
Ciment de $\text{Al}(\text{OH})_3$	11	—	25	61	3
Ciment de $\text{Be}(\text{OH})_2$	18	7	—	70	5

Les deux matières ont été broyées afin de faciliter

leur mise en place dans des pastilles cylindriques, d'un diamètre de 0,5 mm et d'une hauteur de 0,1 mm, dont les fonds étaient formés chacun d'une feuille d'aluminium de 0,01 mm d'épaisseur. Ce mode opératoire, permettant de déduire très simplement la densité apparente, a facilité les calculs des facteurs d'absorption massique qui atteignent respectivement 0,56 et 0,27 avec les ciments d'alumine et de glucine.

Les clichés furent effectués sous une pression de

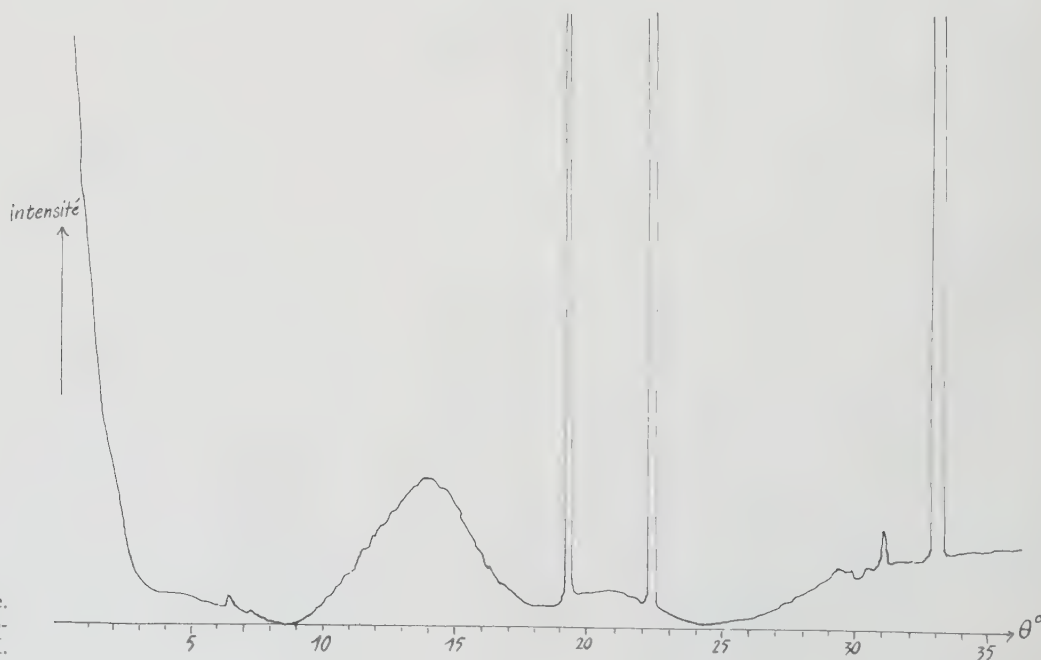


Fig. 4-2

Ciment de glucine hydratée.
Enregistrement microphoto-
métrique du spectre de R.X.

20 mm de mercure, dans le montage à double monochromateur de A.J. ROSE (31), assurant une focalisation ponctuelle des R.X., de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha_{Cu}} = 1,504 \text{ \AA}$.

Les temps de pose ont varié de 48 h pour les produits contenant Al à 54 h pour ceux à base de Be. Les enregistrements microphotométriques sont reproduits sur les figures 4.1 et 4.2. Ils révèlent la présence de halos de diffusion pour $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,07-0,21-0,35 \text{ \AA}^{-1}$

avec le ciment d'alumine et $0,16 \text{ \AA}^{-1}$ avec celui de glucine.

L'application de l'analyse de Fourier aux deux ciments pris se heurte à deux difficultés expérimentales.

La première résulte du fait qu'ils contiennent chacun une proportion importante de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Be}(\text{OH})_2$ non altérée. Elle a été cependant tournée en faisant le cliché du liant pur dans les mêmes conditions.

La seconde découle de l'impossibilité ou nous nous sommes trouvé de changer la longueur d'onde du faisceau de R.X. pour explorer le maximum de l'espace réciproque.

Les intensités mesurées arbitrairement par rapport à la plus basse partie que présente le fond aux faibles valeurs de l'angle θ ont alors subi les trois corrections suivantes :

1) Absorption :

Soit (fig. 4.3) un faisceau de section S, normal à

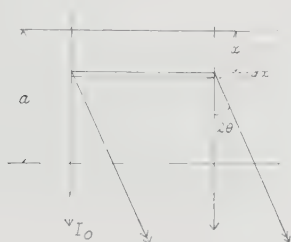


Fig. 4-3

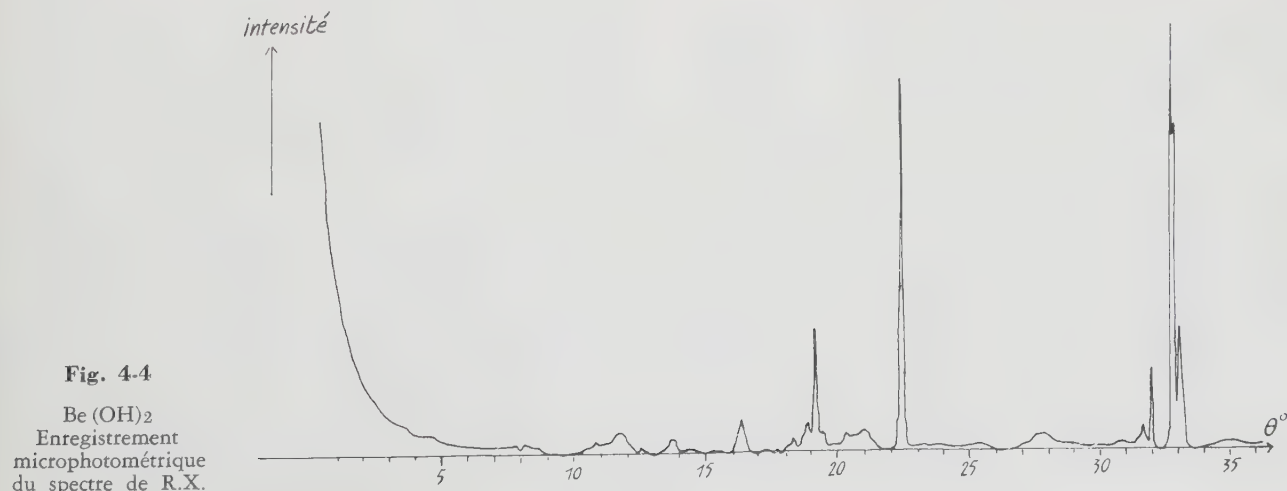


Fig. 4-4

$\text{Be}(\text{OH})_2$
Enregistrement
microphotométrique
du spectre de R.X.

une plaquette de matière d'épaisseur a , l'énergie diffractée dans la direction 2θ , par la tranche dx à la profondeur x est égale à :

$$dI = S \cdot I_v \cdot \exp(-\mu \varrho x) \cdot \exp\left(-\mu \varrho \cdot \frac{a-x}{\cos 2\theta}\right) dx,$$

avec μ coefficient d'absorption massique, ϱ la densité de la préparation et I_v l'intensité diffractée par unité de son volume.

L'intégration de l'expression précédente entre les limites 0 et a conduit au facteur d'absorption qui vaut :

$$C^{\text{te}} \cdot \exp\left(-\frac{\mu \varrho a}{\cos 2\theta}\right) \cdot \frac{\cos 2\theta}{(1 - \cos 2\theta)} \cdot \left(\exp \frac{\mu \varrho a \cdot (\cos 2\theta - 1)}{\cos 2\theta} - 1\right)$$

2) Absorption de l'aluminium :

La première feuille ne comptant pas, il vient :

$$\exp - \frac{\mu' \varrho' \varepsilon}{\cos 2\theta}$$

avec μ' coefficient d'absorption massique et ε l'épaisseur de la feuille de densité ϱ' .

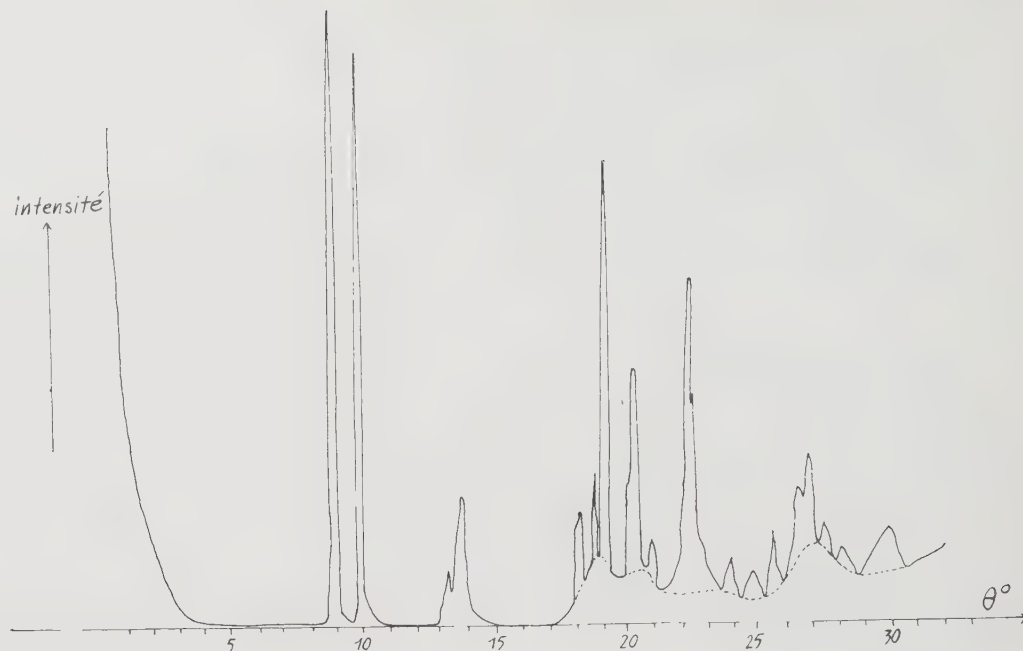
3) Polarisation :

Ce facteur a pour expression : $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$

Le fond de $\text{Al}(\text{OH})_3$ étant constant (fig. 4.4), il n'a pas été nécessaire d'en tenir compte pour obtenir l'intensité diffusée par le ciment de glucine.

Cette condition n'étant pas remplie dans le second cas (fig. 4.5), il a fallu retrancher, après correction (l'absorption massique de la préparation vaut 0,49), le fond que donne $\text{Al}(\text{OH})_3$ pure de celui observé avec le ciment. Pour cela, une affinité de 0,64 a été effectuée sur les raies 111 et 200 de l'aluminium afin de ramener le spectre du ciment à la même énergie que celui donné par l'hydrargillite. Une seconde affinité a permis de mettre les raies de $\text{Al}(\text{OH})_3$ à un niveau identique à

Fig. 4-5

Al(OH)₃Enregistrement microphoto-
métrique du spectre de R.X.

celui qu'elles atteignent dans le ciment. Sa valeur atteint 0,63 et se révèle en bon accord avec les données concernant la composition chimique du ciment pris. Comme il est montré au chapitre 3, le rendement de la réaction atteint 91 % et il reste 7,14 millimolécules de Al(OH)₃ sur les 11,84 engagées, soit 62 %.

La mise à l'échelle absolue des intensités, que prévoit la théorie de Fourier, a été effectuée en déterminant, pour chacune, la valeur de la constante permettant de vérifier l'identité :

$$\int_0^\infty (\sum_m f_m^2 + I_C) s^2 ds = \int_0^\infty I_{obs} \cdot s^2 ds$$

ou I_C figure l'intensité Compton. Puis, connaissant la fonction d'interférence (5) qui s'écrit :

$$i(s) = \left(\frac{I_{abs} - I_C}{\sum_m f_m^2} - 1 \right)$$

l'intégrale figurant dans l'expression (4), transformée préalablement en une somme, a été calculée à l'aide des bandes de Beevers et Lipson.

4.3 - Etude critique des résultats

Les courbes de distribution radiale révèlent les distances interatomiques suivantes :

ciment de glucine :	1,55	3,00	4,35	5,50 Å
ciment d'alumine :	1,85	3,50	5,10	6,00 Å

Les deux premières caractérisent les liaisons de type

P-O et des premiers voisins comme P-Be ou P-Al ou des seconds voisins comme O-O ou O-OH₂.

L'information précédente paraît plus certaine que celle déduite de la fonction $4 \pi r^2 \sum_m K_m \varrho(r)$, c'est-à-dire le nombre de voisins autour d'un atome donné. Dans ce cas, les résultats ne sont pas directement utilisables.

Cette constatation montre que la mise à l'échelle est rendue très imprécise lorsque $I(s)$ n'est pas connu dans son entier. Aussi nous proposons-nous de reprendre ultérieurement l'étude sur une base expérimentale plus complète ; les données actuelles permettant tout au plus de supposer que les atomes d'aluminium et de béryllium sont, comme les atomes de phosphore, entourés par 4 oxygènes, puisqu'il n'apparaît pas de distances indiquant une coordination différente.

Cette hypothèse explique l'état vitreux du produit de la réaction entre le liant et l'acide phosphorique (32). De même, elle autorise le rapprochement du corps engendré dans le ciment d'alumine pris, s'écrivant Al_{0,91} H_{0,27} PO₄ 2,1 H₂O, de la forme métavariscite que présente le minéral de composition AlPO₄ 2 H₂O qui existe aussi à l'état de variscite.

Le dimorphisme pourrait s'expliquer en supposant que la coordination des atomes d'aluminium, de 6 dans la variscite (cf. paragr. 5.2), tombe à 4 dans la métavariscite. Ce point est en cours de vérification par J. BORENSZTAJN qui établit la structure de la métavariscite au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Sorbonne.

CHAPITRE V

L'orientation des recherches qui viennent d'être exposées entraînait naturellement l'étude des phosphates d'aluminium. Cependant, dans ce domaine, nous avons été dépassé par F. BOUVIER D'YVOIRE. Aussi ce chapitre sera-t-il borné au développement des parties concernant les orthophosphates d'aluminium neutres, qui ne figurent pas dans son mémoire (28).

5.1 - Préparation et propriétés de différents orthophosphates

5.1.1 - AlPO_4 hydraté amorphe

H. MOISSAN (33) rapporte qu'il est obtenu en précipitant une solution chaude de phosphate bisodique par du sulfate neutre d'aluminium. A. TRAVERS et C. PERRON (35) ont étudié cette réaction de double décomposition et montré qu'elle entraîne une libération de H_3PO_4 .

V. CAGLIOTI (34) opère comme précédemment, tandis que M. STRADA (36) remplace le sulfate par de l'alun d'ammonium. De plus, ils neutralisent l'acide formé par de l'acétate de soude.

Nous avons utilisé la méthode de F.A. HUMMEL (37) qui consiste à ajouter de l'ammoniaque à une solution de nitrate d'aluminium contenant un excès de H_3PO_4 . Puis celle de R.F. JAMESON et J.E. SALMON (38), prévoyant l'emploi d'une solution d'alun ammoniacal et

d'acide orthophosphorique, préalablement additionnée de soude jusqu'à début de floculation, qui est portée au bain de vapeur pour entraîner la précipitation.

Dans le premier cas, le nitrate d'aluminium a été remplacé par une solution de 20 g d'aluminium très pur dans 500 cm^3 d'acide nitrique concentré. L'évolution thermique de l'orthophosphate, dialysé en eau distillée renouvelée et séché sous vide, a été ensuite étudiée en fonction de la température à laquelle il fut précipité.

Seuls les produits obtenus au voisinage de 0° C ne manifestent aucune tendance à la cristallisation et ne donnent en A.T.D. d'autre effet que le pic endothermique situé vers 100° C. Leur perte au feu avoisine 33 %, valeur atteinte à 400° C. Après extraction du four de la thermobalance où ils ont été portés vers 600° C, ils sont encore amorphes, comme le montrent les diagrammes de R.X., et hygroscopiques.

Il faut enfin noter que les différents précipités dont l'ensemble des propriétés est reporté sur le tableau 5.1 retiennent de l'ammonium. Cette propriété sera mise à profit ultérieurement.

Dans le second cas, l'orthophosphate se forme vers 80° C. Séché sous vide, puis maintenu 34 h à 130° C, il perd une partie de son eau et donne de la phosphocristobalite (*).

Le même composé est également obtenu en faible

(*) Cf. note page 21.

Tableau 5-1
Comportement de AlPO_4 amorphe précipité par NH_4OH

N°	Température de précipitation	A. T. P.		A. T. D. Nature et température des effets	Constitution minéralogique à température donnée	Remarques
		Domaine de température	Perte %			
117 A	—2° C	25 à 440° C	33,0	endo à 130° C	amorphe à 580° C	hygroscopique
115 A	0° C	25 à 500° C	39,2	endo à 80° C	amorphe à 580° C	hygroscopique
114 A	25° C	25 à 140° C 140 à 500° C	12,7 35,0	endo à 120° C et 490° C	phosphotridymite et cristobalite à 560° C	stable après calcination à 560° C
148 B"	80° C	25 à 380° C	33,8	endo à 170° C exo à 860° C	phosphotridymite et cristobalite à 1000° C	stable après calcination à 400° C
114 C	précipité à 25° C, maintenu 7 j à l'ébullition dans H_2O	25 à 145° C 145 à 420° C	5,9 17,1	endo à 190° C et 305° C exo à 760° C	phosphotridymite et cristobalite à 1000° C	stable après calcination à 450° C

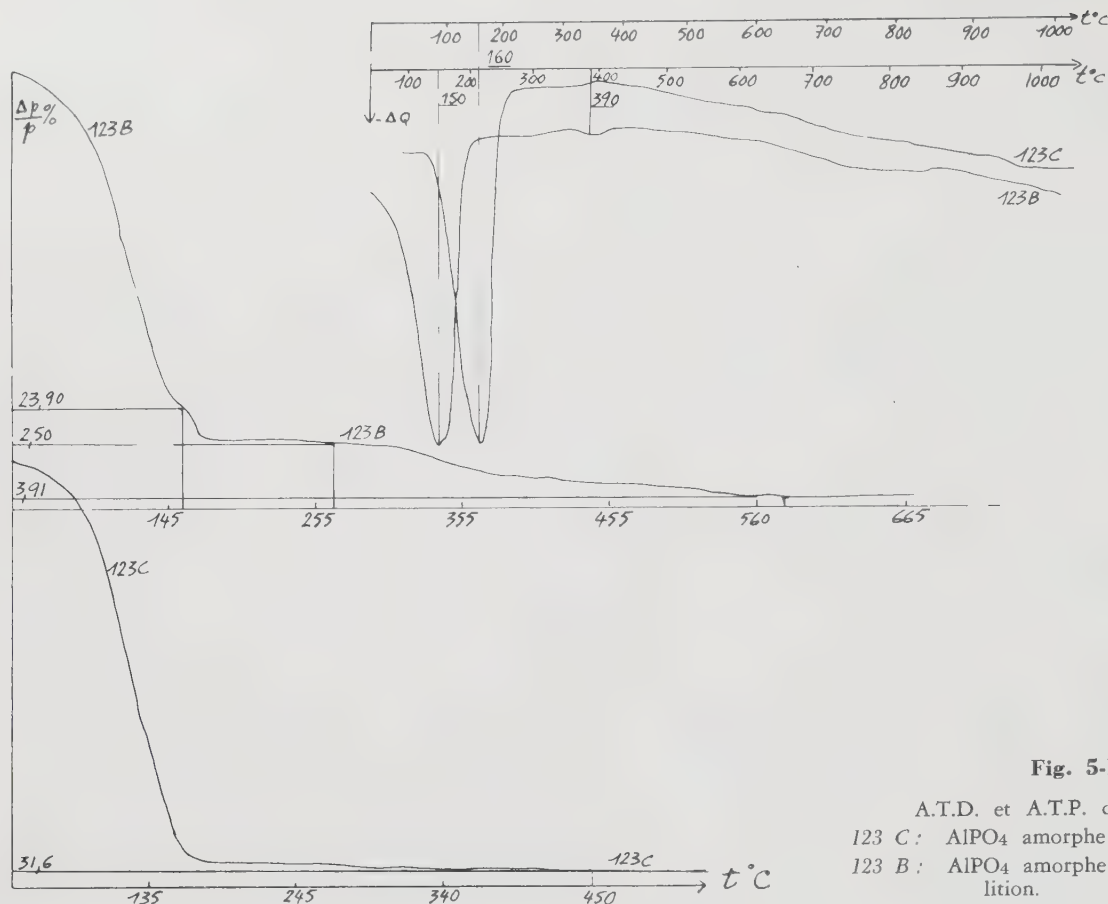


Fig. 5-1

A.T.D. et A.T.P. des produits :
 123 C : AlPO_4 amorphe précipité à 80° C.
 123 B : AlPO_4 amorphe précipité à l'ébullition.

proportion et mal cristallisé, par traitement, identique au précédent, du précipité qui apparaît en portant encore la solution mère au bain de vapeur après un premier emploi. Par contre, il n'est pas présent dans le produit obtenu par ébullition et qui a séjourné à l'étuve.

Cette différence de comportement se retrouve également sur les thermogrammes (fig. 5.1) qui montrent l'existence d'eau liée, marquée en A.T.D. par la présence d'un pic endothermique à 390° C.

Enfin, si la matière, recueillie à 80° C, est maintenue une semaine à l'ébullition dans de l'eau distillée, elle se déshydrate presque complètement à l'étuve à 105° C. Son spectre de R.X. révèle alors la présence d'un mélange de phosphocristobalite et de phosphoquartz.

5.1.2 - Orthophosphates d'aluminium cristallisés

5.1.2.1 - Préparation

L'ébullition du phosphate diacide d'aluminium hexagonal dans 20 fois son poids d'eau précipite effectivement $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, comme l'a observé en premier E. ERLÉNMEYER (39). Il s'agit en l'occurrence de la variscite d'après le spectre de R.X. obtenu.

L'attaque à 80° C, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, de l'aluminium à 99,9 % de pureté, par une série de solution de H_3PO_4 à teneur croissante

en P_2O_5 , conduit à la variscite, la métavariscite ou à un mélange des deux phases.

Nous avons également constaté que la digestion du phosphate trialuminique amorphe dans une solution phosphorique permet d'obtenir les composés précédents, de même que : $\text{AlPO}_4 \cdot 1,7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4 \cdot 1,3 \text{H}_2\text{O}$, dénommés H_3 et H_4 par F. BOUVIER D'YVOIRE.

Ce mode opératoire a été appliqué à des produits d'origine commerciale (tableau 5.2) comme aux phosphates que nous avons préparés. Dans le second cas, ceux qui contiennent de l'ammonium ont donné l'orthophosphate $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,28 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,91 \text{NH}_4\text{OH}$.

Enfin, la digestion du phosphate amorphe des Ets Pro-labo dans une solution de 0,1 mole $\cdot \text{l}^{-1}$ de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a également amené au constituant : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,6 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,21 \text{NH}_4\text{OH}$.

Le tableau 5.3 groupe l'ensemble des résultats obtenus comme les figures 5.2 et 5.3 concernent les thermogrammes et A.T.D. des quatre derniers composés.

5.1.2.2 - Propriétés

Nos expériences, étant donné le mode opératoire différent de celui de F. BOUVIER D'YVOIRE, n'ont pas révélé les hydrates H_1 et H_2 .

H_3 par contre, se forme aisément par digestion d'un

Tableau 5-2
Propriétés des différents orthophosphates cristallisés

N°	Mode de préparation	COMPOSITION				
		Chimique				Moléculaire brute
		P. F.	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	NH ₄ ⁺	
121 A ou H ₃	10 g de AlPO ₄ amorphe Prolabo à l'ébullition dans 300 cc de H ₃ PO ₄ - 0,1 N	19,80	32,80	46,00	—	Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ , 3,5 H ₂ O
118 B ou H ₄	10 g de AlPO ₄ amorphe Billaut à l'ébullition dans 300 cc de H ₃ PO ₄ - 0,1 N	16,40	35,00	49,10	—	Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ , 2,6 H ₂ O
115 D	10 g de AlPO ₄ précipité par NH ₄ OH à 0° C, à l'ébullition dans 300 cc de H ₃ PO ₄ - 0,05 N	22,90	31,50	45,00	5,15	Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ , 2,28 H ₂ O, 0,91 NH ₄ OH
155 A'	10 g de AlPO ₄ amorphe Prolabo à l'ébullition dans 300 cc de solution 0,03 molaire de NH ₄ H ₂ PO ₄	22,80	30,80	45,20	1,22	Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ , 3,6 H ₂ O, 0,21 NH ₄ OH

Tableau 5-3

N°	Mode de préparation	Nature minéralogique	Formes de AlPO ₄ engendrées par séchage à 105° C
95 G	Ebullition du phosphate monoaluminique dans 20 fois son poids d'eau	Variscite	Cristobalite et tridymite
98 A	Attaque à 80° C de 1,01 g Al par 100 cc de solution H ₃ PO ₄ - 3 N	»	Cristobalite et quartz
118 D	10 g de AlPO ₄ amorphe Billaut à l'ébullition dans 300 cc de H ₃ PO ₄ - 0,25 N	»	Cristobalite et tridymite
126 A'	10 g de AlPO ₄ amorphe Prolabo à l'ébullition dans 300 cc de H ₃ PO ₄ - 0,25 N	»	AlPO ₄ - B
126 A' ³	10 g de AlPO ₄ amorphe Prolabo à l'ébullition dans 300 cc de H ₃ PO ₄ - 0,5 N	»	Cristobalite, tridymite et quartz
117 E	10 g de AlPO ₄ précipité par NH ₄ OH à — 2° C, à l'ébullition dans 300 cc de H ₃ PO ₄ - 0,25 N	»	AlPO ₄ - B
98 A'	Attaque à 80° C de 1,03 g Al par 100 cc de solution H ₃ PO ₄ - 6 N	Variscite et métavariscite	Cristobalite et quartz
126 A' ⁴	10 g de AlPO ₄ amorphe Prolabo à l'ébullition dans 300 cc H ₃ PO ₄ - N	»	Cristobalite et tridymite
160 A'	*10 g de AlPO ₄ amorphe Prolabo à l'ébullition dans 300 cc H ₃ PO ₄ - 1,5 N	»	Cristobalite et traces de tridymite
139 B	10 g de AlPO ₄ amorphe Prolabo à l'ébullition dans 300 cc de H ₃ PO ₄ - 2 N	»	Cristobalite et quartz
108 A	Attaque à 80° C de 3,05 g Al par 100 cc de solution H ₃ PO ₄ - 9 N	Métavariscite	Cristobalite et petite quantité de quartz
160 B'	*10 g de AlPO ₄ amorphe Prolabo à l'ébullition dans 300 cc. de H ₃ PO ₄ - 1,5 N	»	Quartz et petite quantité de cristobalite
85 A	Ebullition dans H ₂ O d'une métavariscite de synthèse	»	AlPO ₄ - A

* Les manipulations de ce type ne donnent pas toujours des résultats reproductibles.

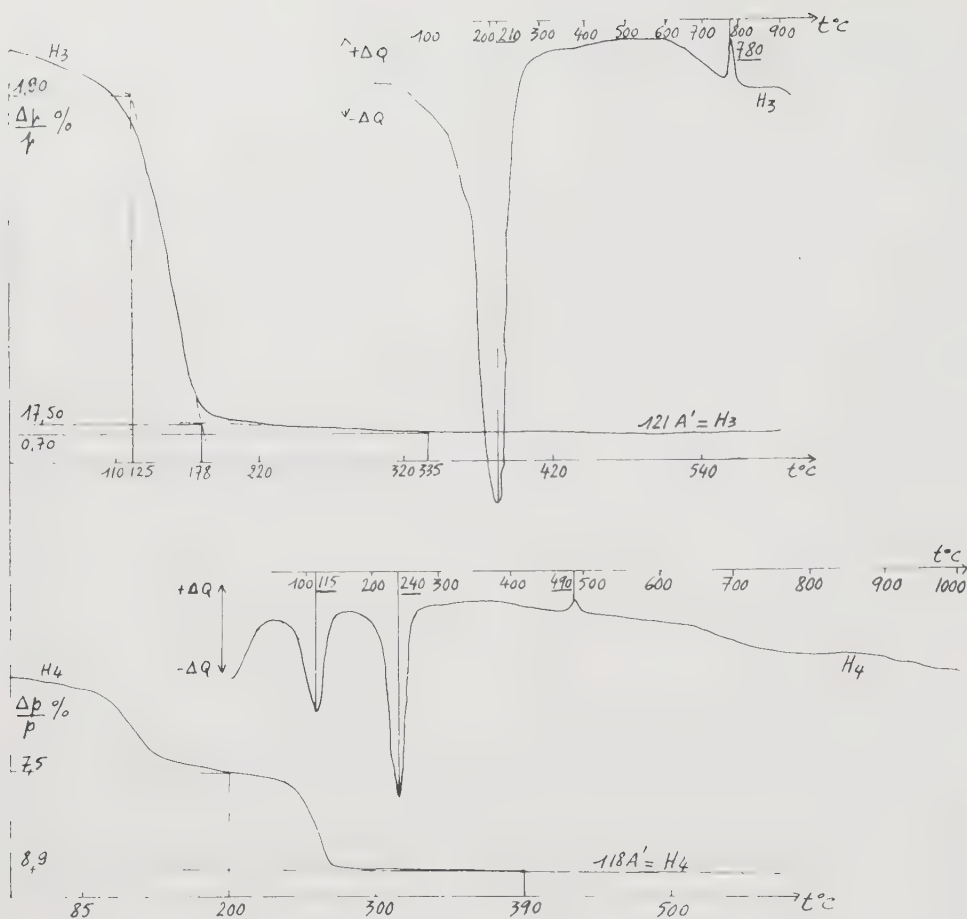


Fig. 5-2
A.T.D. et A.T.P. de H₃ et H₄.

phosphate trialuminique amorphe dans une solution décimale d'acide orthophosphorique. Il a été également possible de l'obtenir dans les mêmes conditions, pollué par l'hydrargillite ayant servi à sa préparation, ou mélangé de variscite, par ébullition du ciment d'alumine ($r = 2 \text{ gcm}^{-3}$, H_3PO_4 31 N).

H₃, stable à 100° C, se déshydrate en donnant naissance à une forme nouvelle de AlPO_4 ($\text{AlPO}_4\text{-C}$), mais qui, contrairement aux essais de F. BOUVIER D'YVOIRE, ne se transforme pas en une autre phase ($\text{AlPO}_4\text{-D}$). L'analyse thermique différentielle de cet hydrate montre un pic endothermique vers 210° C, provoqué par la déshydratation, et un effet exothermique à 780° C, traduisant la transformation de $\text{AlPO}_4\text{-C}$ en phosphotridymite.

H₄, contrairement au précédent, n'a pu être obtenu qu'avec le phosphate fabriqué par les Ets Billaut. Il ne donne pas d'accident thermique à haute température et engendre un mélange de formes classiques, cristobalite et tridymite en l'occurrence.

Son comportement à la thermobalance est analogue à celui observé par F. BOUVIER D'YVOIRE. Cependant, au cours de nos essais, il a été obtenu exempt de variscite. Les spectres de R.X. le montrent et de plus révèlent que le produit n'est pas altéré par un maintien à 100° C ou à 200° C, bien que, dans le second cas,

il ait perdu la moitié de son eau d'hydratation. Si maintenant il est passé à la thermobalance encore humide, 3 départs sont observés dans les domaines de température suivants (figure 5.4) :

de 25 à 90° C :	24,6 %,
de 90 à 227° C :	2,9 %,
de 227 à 277° C :	7,6 %,

le second étant nettement affaibli. L'analyse thermique différentielle ne traduit pas la précédente modification. Elle indique seulement un effet endothermique supplémentaire, se produisant vers 100° C, qui correspond à l'élimination de l'eau libre.

Il semble donc que cet hydrate puisse s'écrire :



avec $0 \leq n \leq 2$.

Les deux orthophosphates contenant de l'ammonium, dont l'existence n'a pas encore été signalée, tout au moins à notre connaissance, donnent une perte totale voisine de celle de $\text{AlPO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ et se transforment à haute température en un mélange de formes classiques de AlPO_4 .

Des thermogrammes qu'ils fournissent, le premier, correspondant à :



est seul d'interprétation aisée. Il permet de déduire des

Fig. 5-3

A.T.D. et A.T.P.
des orthophosphates
contenant de l'ammonium.

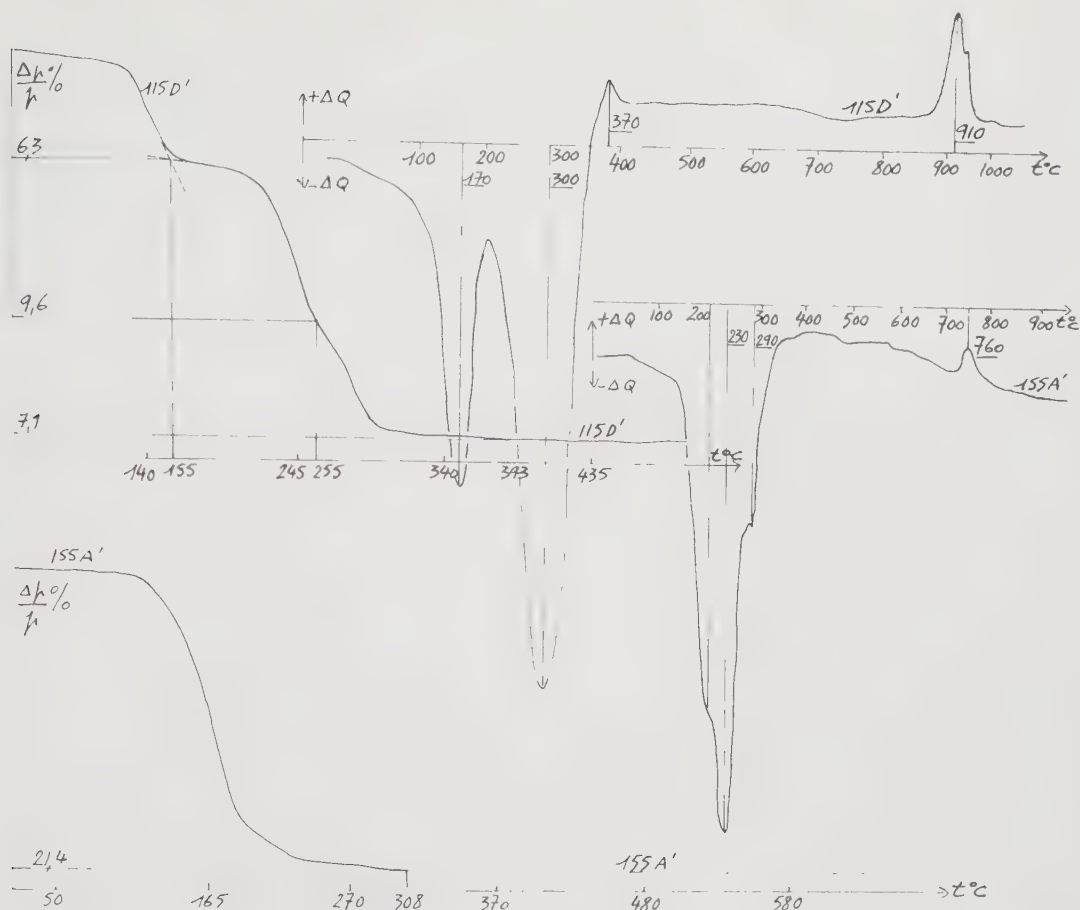
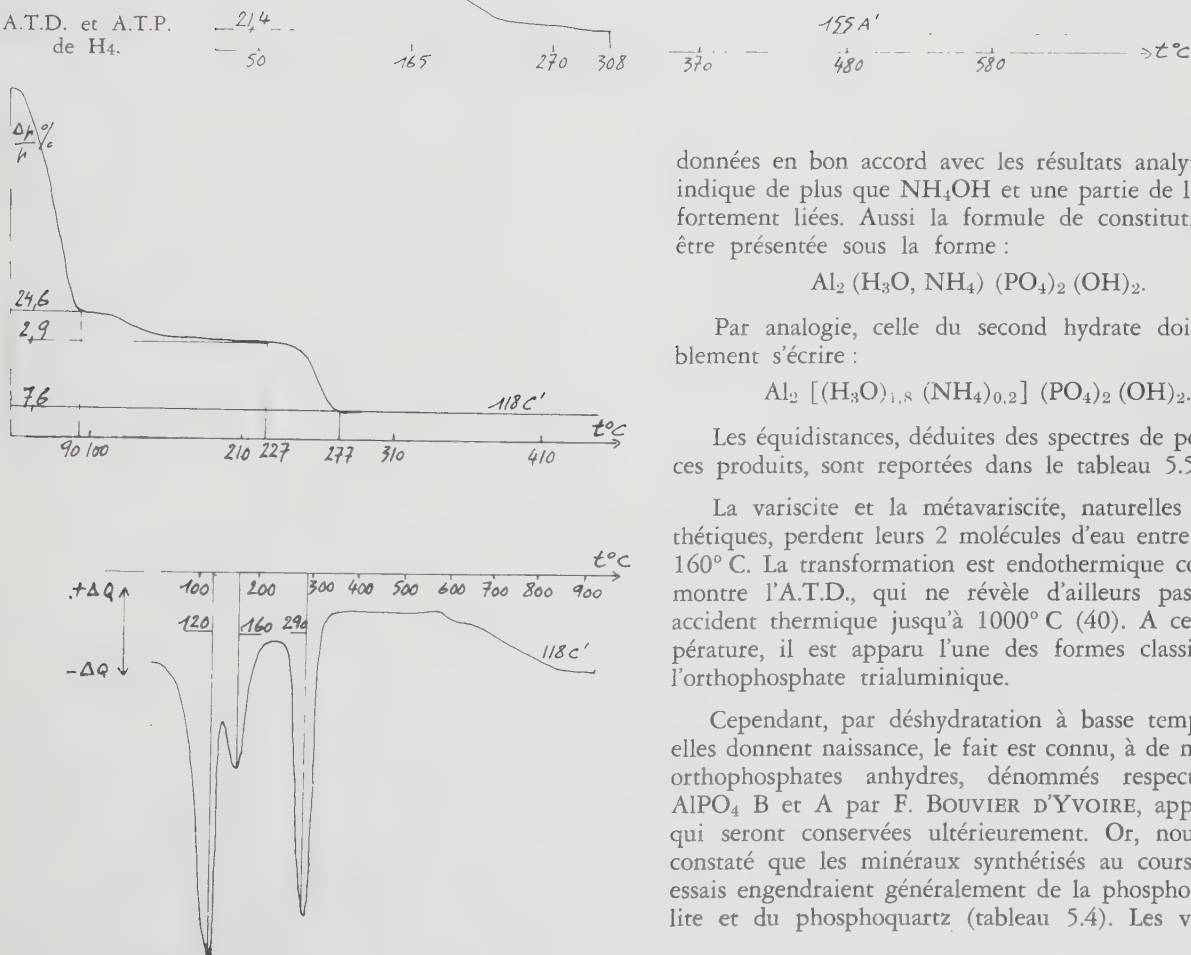
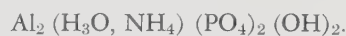


Fig. 5-4

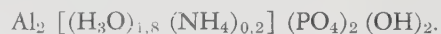
A.T.D. et A.T.P.
de H_4 .



données en bon accord avec les résultats analytiques et indique de plus que NH_4OH et une partie de l'eau sont fortement liées. Aussi la formule de constitution peut être présentée sous la forme :



Par analogie, celle du second hydrate doit probablement s'écrire :



Les équidistances, déduites des spectres de poudre de ces produits, sont reportées dans le tableau 5.5.

La variscite et la métavariscite, naturelles ou synthétiques, perdent leurs 2 molécules d'eau entre 110° et 160° C. La transformation est endothermique comme le montre l'A.T.D., qui ne révèle d'ailleurs pas d'autre accident thermique jusqu'à 1000° C (40). A cette température, il est apparu l'une des formes classiques de l'orthophosphate trialuminique.

Cependant, par déshydratation à basse température, elles donnent naissance, le fait est connu, à de nouveaux orthophosphates anhydres, dénommés respectivement $AlPO_4$ B et A par F. BOUVIER D'YVOIRE, appellations qui seront conservées ultérieurement. Or, nous avons constaté que les minéraux synthétisés au cours de nos essais engendraient généralement de la phosphocristobalite et du phosphoquartz (tableau 5.4). Les variscites,

Tableau 5-4

Séchage à 110° C de la variscite de synthèse n° 126 A'' en présence d'une impureté

N° de l'essai	Caractéristiques	Formes anhydres obtenues
1	Séchage direct de la variscite telle quelle à 110° C	Al PO ₄ - B
2	Séchage à 110° C après imbibition de 10 gouttes de NaOH N/10	Variscite
3	» » » 10 gouttes de HCl N/10	Al PO ₄ - B
4	» » » 1 goutte de H ₃ PO ₄ N/100	Al PO ₄ - B
5	» » » 1 goutte de H ₃ PO ₄ N/10	Al PO ₄ - B
6	» » » 5 gouttes de H ₃ PO ₄ N/10	Cristobalite + Al PO ₄ - B
7	» » » 1 goutte de H ₃ PO ₄ N	Cristobalite
8	» » » 3 gouttes de H ₃ PO ₄ N	Cristobalite
9	» » » 1 goutte de H ₃ PO ₄ 5 N	Cristobalite + tridymite mal formée
10	» » » 3 gouttes de H ₃ PO ₄ 5 N	Cristobalite + tridymite mal formée
11	Ebullition, avant séchage à 110° C, pendant 6 h avec 1 cm ³ de H ₃ PO ₄ N	Cristobalite + tridymite mal formée
	Ebullition, avant séchage à 110° C, pendant 6 h avec 5 cm ³ de H ₃ PO ₄ N	Cristobalite + tridymite mal formée

préparées par digestion du phosphate amorphe dans des solutions peu acidifiées, fournissent AlPO₄ B. Les autres le donnent également, après avoir été soumises à une ébullition de quelques heures dans de l'eau distillée. Le même traitement doit être appliqué aux métavariscites pour obtenir AlPO₄ A.

Il fallait donc penser à l'action d'une impureté dirigeant la cristallisation au moment du séchage. Des spectres d'étincelles pratiqués sur les différentes matières premières utilisées n'en révélèrent aucune susceptible d'exercer une action particulière. Par contre, le séchage à 110° C d'une variscite engendrant la forme B, imbibée préalablement de différentes solutions (tableau 5.4), a montré que seul l'acide orthophosphorique, déjà connu pour jouer un rôle de minéralisateur, était capable de faire disparaître AlPO₄-B au profit de la phosphocristobalite. Ce traitement est d'ailleurs inopérant avec la variscite naturelle et, d'autre part, n'a pu être appliqué à la métavariscite, vu la faible quantité dont nous disposions.

En définitive, il faut retenir que les variscite et métavariscite de synthèse fournissent par déshydratation les formes classiques de AlPO₄, lorsqu'elles retiennent des ions PO₄³⁻. Leur élimination fait disparaître cette propriété, mais l'action exercée par H₃PO₄ sur l'évolution thermique de la variscite synthétique n'a jamais permis de faire réapparaître le phosphoquartz, avec une métavariscite lavée qui le formait primitivement.

5.2 - Etude aux R.X.

Les intensités et distances réticulaires des différents hydrates comme des trois variétés non classiques de AlPO₄ sont reportées respectivement dans le tableau 5.5. Elles concernent également AlPO₄ A et B, obtenus par

déshydratation des minéraux naturels, et s'accordent assez bien avec celles que fournissent les corps de synthèse.

Les clichés de R.X. ont été de plus microphotométrés, pour servir de base au calcul de la fonction autoconvoluée de Patterson qui permet de connaître les distances auxquelles se trouvent les voisins d'un atome pris comme origine, par exploration de l'espace direct dans une direction donnée.

En effet :

$$P(u) = \frac{1}{V} \sum_s I(s) \cdot \cos 2\pi u \cdot s$$

avec : V volume de la maille élémentaire,

u distance interatomique,

$$s = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$$

La distribution radiale est obtenue en effectuant la sommation à l'aide des bandes de Beevers et Lipson, après avoir pratiqué la correction de Lorentz et de polarisation sur les intensités observées. Elle conduit aux résultats figurant dans le tableau 5.6.

Tableau 5-6

Distances interatomiques des différents hydrates

Nature	Distances en Å							
Méta-variscite	1,66	3,00	4,58	6,04	7,37	8,87		
Variscite	1,50	2,79	4,16	5,83	7,55	8,82	10,4	
H ₃	1,40	2,72	3,88	5,20	6,25	7,65	9,60	
H ₄	1,40	2,60	3,60	4,75	5,95	6,68	8,00	
115 D	1,50	2,64	3,72	4,96	6,08	7,28	8,40	9,88
155 A'	1,40	2,64	3,76	4,88	6,08	7,20	8,40	9,80

Tableau 5-5

Relevé des distances réticulaires des différents orthophosphates
($\lambda = K\alpha Cu - 35 KV - 4 mA - Pose 3 h$)

Métavariscite N° 79	Variscite Utah	H ₃	H ₄	115 D	155 A'	AlPO ₄ - A provenant d'un produit	AlPO ₄ - B provenant d'un produit	AlPO ₄ - C N° 121 A'		
d_{hkl} en Å I	d_{hkl} en Å I	d_{hkl} en Å I	d_{hkl} en Å I	d_{hkl} en Å I	d_{hkl} en Å I	* naturel d_{hkl} en Å I	* naturel d_{hkl} en Å I	d_{hkl} en Å I		
						* synthétique d_{hkl} en Å I	* synthétique d_{hkl} en Å I			
6,26 <i>m</i> 5,30 < <i>m</i> 4,76 <i>m</i> 4,58 <i>ti</i> 4,25 <i>ti</i> 3,87 <i>m</i> 3,61 <i>m</i> 3,35 <i>m</i> 3,19 <i>m</i> 3,04 <i>ti</i> 2,91 <i>ti</i> 2,72 <i>f</i> 2,63 <i>m</i> 2,57 <i>m</i> 2,45 <i>i</i> 2,38 <i>f</i> 2,24 < <i>m</i> 2,20 < <i>m</i> 2,15 <i>f</i> 2,06 <i>f</i>	5,89 < <i>m</i> 5,36 <i>ti</i> 4,80 <i>m</i> 4,25 <i>ti</i> 3,87 <i>m</i> 3,61 <i>m</i> 3,35 <i>m</i> 3,19 <i>m</i> 3,04 <i>ti</i> 2,91 <i>ti</i> 2,72 <i>f</i> 2,63 <i>m</i> 2,57 <i>m</i> 2,45 <i>i</i> 2,38 <i>f</i> 2,24 < <i>m</i> 2,20 < <i>m</i> 2,15 <i>f</i> 2,06 <i>f</i>	9,82 <i>i</i> 6,93 <i>ti</i> 6,48 <i>ti</i> 5,62 <i>tf</i> 4,92 <i>i</i> 4,23 <i>i</i> 3,97 <i>tf</i> 3,62 <i>f</i> 3,39 <i>m</i> 3,05 <i>ti</i> 2,89 <i>m</i> 2,76 <i>f</i> 2,69 <i>m</i> 2,56 <i>f</i> 2,48 <i>tf</i> 2,40 <i>f</i> 2,34 <i>f</i> 2,29 <i>f</i>	7,27 <i>f</i> 5,32 <i>f</i> 4,88 <i>m</i> 4,55 <i>tf</i> 4,29 <i>f</i> 3,92 <i>ti</i> 3,68 <i>i</i> 3,39 <i>f</i> 3,16 <i>tf</i> 3,00 <i>f</i> 2,86 <i>m</i> 2,75 <i>m</i> 2,64 <i>tf</i> 2,50 <i>m</i> 2,44 <i>f</i> 2,39 <i>f</i> 2,23 <i>f</i> 2,17 <i>tf</i>	7,56 <i>m</i> 6,77 <i>ti</i> 5,96 <i>ti</i> 4,69 <i>m</i> 4,19 < <i>m</i> 3,73 <i>f</i> 3,53 <i>tf</i> 3,34 <i>tf</i> 3,16 <i>tf</i> 2,98 <i>i</i> 2,80 > <i>m</i> 2,58 > <i>m</i> 2,52 <i>f</i> 2,44 <i>f</i> 2,40 <i>f</i> 2,32 <i>m</i> 2,25 <i>f</i> large 2,12 <i>f</i> large	6,77 <i>i</i> 5,89 <i>tf</i> 5,36 <i>i</i> 4,84 <i>i</i> 4,22 <i>i</i> 3,89 > <i>f</i> 3,61 <i>tf</i> 3,35 <i>tf</i> 3,23 <i>tf</i> 3,17 <i>m</i> 3,01 <i>i</i> 2,90 <i>i</i> 2,78 <i>f</i> 2,57 <i>f</i> 2,48 <i>tf</i> 2,43 <i>tf</i> 2,30 <i>tf</i> 2,16 <i>f</i> 1,89 > <i>f</i> 1,89 <i>f</i>	5,67 <i>tf</i> 4,96 <i>tf</i> 4,38 <i>ti</i> 4,08 <i>m</i> 3,55 <i>ti</i> 3,49 <i>tf</i> 3,35 <i>tf</i> 3,23 <i>tf</i> 3,05 <i>f</i> 2,92 <i>m</i> large 2,75 <i>f</i> 2,57 > <i>f</i> 2,48 <i>tf</i> 2,43 <i>tf</i> 2,30 <i>tf</i> 2,16 <i>f</i> 1,89 > <i>f</i> 1,82 > <i>f</i> [large]	5,78 <i>tf</i> 5,13 <i>tf</i> 4,32 <i>ti</i> 4,08 <i>i</i> 3,64 <i>ti</i> 3,19 <i>f</i> 3,03 <i>m</i> 2,89 <i>m</i> 2,55 <i>m</i> 2,45 <i>f</i> 2,32 <i>f</i> 2,08 <i>tf</i> large 1,96 <i>tf</i> large 1,86 > <i>f</i> 1,80 <i>m</i> 1,72 <i>f</i> 1,67 <i>f</i> 1,62 <i>f</i>	6,20 <i>tf</i> 5,73 <i>tf</i> 5,22 <i>m</i> 4,29 <i>ti</i> 3,97 <i>m</i> 3,62 <i>m</i> 3,45 <i>f</i> large 3,24 <i>f</i> 3,05 <i>m</i> 2,93 <i>m</i> 2,82 <i>f</i> 2,65 <i>f</i> large 2,47 <i>m</i> 2,39 > <i>f</i> 2,20 <i>tf</i> 2,16 <i>f</i> 2,08 <i>ti</i> 1,93 <i>f</i>	5,17 <i>i</i> 4,92 <i>f</i> 4,31 <i>ti</i> 4,10 <i>f</i> 3,97 <i>m</i> 3,82 < <i>m</i> 3,57 <i>i</i> 3,22 <i>f</i> 3,02 <i>m</i> 2,89 < <i>m</i> 2,60 > <i>f</i> 2,48 > <i>m</i> 2,38 <i>f</i> 2,31 <i>f</i> 2,23 <i>tf</i> 2,13 <i>f</i> 2,07 > <i>f</i> 2,03 <i>f</i>	7,01 <i>ti</i> 6,07 <i>f</i> 4,96 <i>m</i> large 4,61 > <i>f</i> 4,41 > <i>f</i> 4,19 <i>ti</i> large 3,89 <i>m</i> large 3,61 <i>i</i> 3,42 <i>f</i> 3,19 <i>i</i> 3,09 <i>i</i> 3,00 <i>f</i> 2,90 <i>f</i> 2,76 <i>f</i> large 2,51 < <i>m</i> 2,43 <i>f</i> 2,10 > <i>f</i> 1,92 <i>tf</i> 1,57 > <i>m</i>
2,00 <i>tf</i> 1,98 <i>i</i> 1,86 <i>f</i> 1,76 <i>f</i> 1,71 < <i>m</i> 1,66 < <i>m</i>	2,07 > <i>f</i> 2,05 <i>f</i> 2,01 > <i>f</i> 1,94 <i>m</i> 1,91 < <i>m</i> 1,85 <i>m</i>	2,22 <i>f</i> 2,16 > <i>f</i> 2,12 <i>tf</i> 2,06 <i>tf</i> 1,94 <i>f</i> 1,90 <i>f</i>	2,12 <i>tf</i> 1,96 > <i>f</i> 1,86 > <i>f</i> 1,78 <i>f</i> 1,73 <i>f</i> 1,68 <i>tf</i>	2,02 <i>tf</i> 1,97 > <i>f</i> 1,88 <i>f</i> large 1,77 > <i>f</i> 1,73 <i>f</i> 1,65 > <i>f</i> [large]	1,83 <i>f</i> 1,77 <i>f</i> 1,74 <i>f</i> 1,71 <i>tf</i> 1,67 <i>tf</i> 1,60 <i>f</i>	1,75 <i>f</i> 1,53 <i>tf</i> 1,47 <i>tf</i>	1,89 <i>f</i> 1,83 <i>tf</i> 1,75 <i>f</i> 1,71 <i>tf</i> 1,60 <i>f</i> large 1,52 <i>f</i>	1,96 > <i>f</i> 1,91 > <i>f</i> 1,87 <i>f</i> 1,83 <i>tf</i> 1,79 <i>tf</i> 1,75 <i>f</i>		
1,61 < <i>m</i> [large]	1,81 <i>tf</i>	1,86 <i>tf</i>	1,63 <i>f</i>	1,61 <i>f</i> large	1,58 <i>f</i>	1,47 <i>tf</i>	1,71 > <i>f</i>			
1,53 < <i>m</i> 1,52 < <i>m</i>	1,78 > <i>f</i> 1,75 <i>m</i>	1,80 <i>f</i> 1,76 <i>f</i>	1,58 > <i>f</i> 1,55 <i>f</i>	1,51 <i>f</i> 1,509 <i>f</i>	1,51 <i>f</i>	1,41 <i>f</i> large	1,66 <i>f</i> 1,59 > <i>f</i> 1,57 > <i>f</i> 1,45 <i>tf</i> 1,43 <i>tf</i> 1,41 > <i>f</i>			
1,44 <i>f</i> large 1,40 <i>f</i> 1,35 <i>f</i> 1,33 <i>f</i>	1,72 < <i>m</i> 1,68 < <i>m</i> 1,63 <i>f</i> 1,60 < <i>m</i> 1,59 < <i>m</i>	1,70 <i>tf</i> large 1,64 <i>tf</i> large 1,58 <i>tf</i> 1,52 > <i>f</i> 1,48 <i>tf</i>	1,52 > <i>f</i>	1,47 <i>f</i> 1,44 <i>tf</i> 1,42 <i>f</i> large 1,39 <i>f</i> 1,35 <i>f</i>						

* Métavariscite { naturelle : Lucin (Utah) synthétique n° 85 A } Variscite { naturelle : Utah synthétique : n° 126 A' } *ti* : très intense — *i* : intense — *m* : moyen — *f* : faible — *tf* : très faible.

La connaissance de la structure de la scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (41), facilite l'interprétation des données obtenues avec la variscite, puisque les deux minéraux sont isotypes et constitués par un assemblage de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres comme : $\text{AlO}_4(\text{OH}_2)_2$.

En effet, la première distance de 1,50 Å correspond à P-O, la seconde de 2,79 Å sépare soit deux oxygènes d'un tétraèdre, soit les atomes aux sommets adjacents de l'octaèdre, alors que ceux disposés le long de sa diagonale, O-OH₂ probablement, sont caractérisés par la troisième de 4,16 Å.

Les distances concernant la métavariscite révèlent des différences avec les précédentes. Sachant que le minéral se clive aisément suivant (010) et que ses paramètres $a = 5,16$ Å, $c = 8,47$ Å, caractérisent les argiles, il ne paraît pas impossible de lui supposer une structure en feuillets.

Les atomes d'aluminium présents dans ces derniers seraient écartés de 3 Å environ (deuxième distance observée expérimentalement) des atomes de phosphore et alterneraient avec eux. Ils seraient entourés tant par

des oxygènes que par des molécules d'eau situées à l'extérieur. Leur coordination, enfin, différerait de celle qu'ils possèdent dans la variscite et pourrait tomber à 4.

S'il en va ainsi, et les travaux de J. BORENSZTAJN sur ce sujet le préciseront, se trouvent expliqués non seulement le dimorphisme entre les deux formes de $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, mais encore la parenté de la métavariscite avec le corps amorphe développé pendant la prise du ciment d'alumine hydratée.

Les deux orthophosphates contenant l'ion ammonium fournissent des distances identiques, parmi lesquelles les trois premières, concernant P-O, O-O et probablement $\text{NH}_4\text{-Al}$, deuxièmes voisins, suggèrent que l'atome d'aluminium est coordonné par 6 voisins et autorisent le rapprochement de leur structure de celle de la variscite.

Enfin, les variétés nouvelles de AlPO_4 anhydre donnent des distances interatomiques interprétées dans le tableau 5.7, qui permettent de leur supposer une structure tridimensionnelle du type de celle des formes classiques (phosphoquartz, cristobalite, tridymite), constituée de tétraèdres PO_4 et AlO_4 .

Tableau 5-7

Distances interatomiques en Å dans les variétés anhydres de AlPO_4

Forme	Premiers voisins			Deuxièmes voisins		1 ^{ers} voisins	Non interprété		
	P - O Al - O	O - O	P - Al	P - O Al - O	O - O	P - P Al - Al			
AlPO_4 A	1,91	—	3,33	—	—	5,10	—	7,30	9,42
AlPO_4 B	1,46	2,62		3,96*		5,21	6,46	7,92	9,15
AlPO_4 C	1,67	—	3,02		4,47*	—	6,04	7,50	9,34

* Effet moyen.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

La recherche des matières se cimentant sous l'action de l'acide orthophosphorique, sans former de composés cristallisés, a permis de dégager les règles essentielles auxquelles elles doivent satisfaire.

Leur contenu en atomes comme Al^{3+} , Be^{2+} ..., paraît déterminant, de même que la perméabilité de leur structure aux protons de l'acide. L'étude systématique l'a prouvé aussi bien dans le cas des minéraux que dans celui des corps simples. A propos des verres, elle a précisé que la prise dépend du rapport $\frac{\text{Si}^{4+}}{\text{Al}^{3+}}$ et que la vitesse avec laquelle elle se produit est fonction de leur proportion en atomes alcalins.

La réaction chimique, qui résulte de la mise en présence du liant et de l'acide, s'avance d'autant plus que le rapport $r = \frac{\text{poids de poudre}}{\text{volume de liquide}}$ augmente. En aucun cas, elle n'est stœchiométrique et pour une valeur fixée de r (1 g.cm⁻³), elle se traduit par la disparition de 50 % des protons de H_3PO_4 , transformés en eau.

Cette eau est liée au produit de la réaction et le contraint à rester amorphe. La calcination l'élimine et conduit généralement le ciment à cristalliser des formes isostructurales de la silice, comme AlPO_4 , BPO_4 , FePO_4 .

Les produits que nous avons étudiés, capables d'être moulés à froid, acquièrent par conséquent sous l'effet d'une température croissante de précieuses propriétés réfractaires, autorisant, tout au moins pour certains d'entre eux, et moyennant quelques modifications, leur emploi dans les procédés de fonderie par cire perdue, pour la réalisation d'objets métalliques bruts de coulée.

La connaissance du mécanisme de prise a été atteinte à l'aide du ciment d'alumine hydratée, qui se prêtait à des recherches de cinétique et à des déterminations précises du rendement en eau de la réaction.

La composition du corps vitreux, nous l'avons montré, dépend de la quantité d'alumine introduite dans le mélange et conditionne la prise. Pour un rapport poudre-liquide de 2 g.cm⁻³, elle devient voisine de celle du minéral : $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, qui est dimorphe. Un parallélisme structural a pu être esquissé avec la forme métavariscite.

L'ensemble de toutes les données ne contredit pas l'hypothèse concernant la nature de la prise. Elle découle de la formation de tétraèdres $\text{Al}(\text{O}_{1-x}\text{O}_x\text{H}_{2x})_4$, s'associant aux PO_4 pour développer des feuillets, entre lesquels s'insèrent les molécules d'eau, capables de coordonner les atomes d'aluminium et de distribuer des liaisons hydrogène.

Vue sous cet angle, la structure du ciment d'alumine pris se rapprocherait de celle du silicate de calcium hydraté, apparaissant par hydratation du ciment Portland artificiel et qui s'apparente à la tobermorite :



En effet, H. ZUR STRASSEN (42) expose que ce minéral serait constitué par un squelette à deux dimensions, de forme ondulée, ayant la composition $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, dont les diverses couches seraient déplacées les unes par rapport aux autres. Une partie de l'eau serait contenue dans chaque couche et l'autre, ainsi que les atomes de calcium, seraient situés entre deux couches successives.

Enfin, il a été possible de préparer deux nouvelles formes de l'orthophosphate d'aluminium cristallisé où l'eau de constitution est remplacée en partie par de l'ammoniac. De même, l'influence minéralisatrice des ions PO_4^{3-} , retenus par les variscites et métavariscites synthétiques, sur leur évolution thermique, a été précisée.

Il semble donc probable que le présent travail retiendra l'attention des techniciens et chercheurs de diverses disciplines comme celles qui se rattachent à l'industrie du ciment Portland.

**
**

BIBLIOGRAPHIE

- (1) RAY (K.W.) : Behaviour of silicious Cements.
J. Am. Dent. Ass., 21, 237 (fév. 1934).
- (2) SOUDER (W.), PAFFENBARGER (G.C.) : Physical properties of dental material.
Circular of the National Bureau of Standards C. 433.
United States Government Printing Office, Washington (1942).
- (3) KINGERY (W.D.) : Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories.
J. Am. Ceram. Soc., vol. 33, n° 8, 239-250 (avril 1950).
- (4) BRIAN MASON : Principles Geochemistry.
Department of Geology, Indiana University.
J. Wiley & Sons, N.Y. (1952), p. 94 et suiv.
- (5) MURATA (K.J.) : Internal Structure of Silicate that gelatinize with acid.
The Am. Min., vol. 28, 545-62, 11-12 (nov.-déc. 1943).
- (6) SMOTHERS (W.J.), Ph.D, et Yao CHIANG (M.S.) : Differential Thermal Analysis. Theory and Practice, p. 307, n° 23 a.
Chemical Publishing Co, Inc., N.Y. (1958).
- (7) GRUNN (R.) :
Zement (1925), 947, 62, 87, 1007.
- (8) LECLERE (F.) : Appréciation rapide du pouvoir hydraulique des laitiers de haut fourneau par l'analyse thermique.
Public. Techn. du C.E.R.I.L.H., n° 29.
Rev. Mat. Constr., numéro spécial, 29-33 (oct. 1950).
— Contribution à la mesure du pouvoir hydraulique des laitiers.
Communications présentées aux journées consacrées à l'étude et à la mise en œuvre des laitiers de haut fourneau (Bruxelles, 23-25 oct. 1950).
Publ. Techn. n° 46 du C.E.R.I.L.H.
- (9) MALQUORI (G.), SERSALE (R.), GREGORIO (E.) : L'appréciation de la valeur hydraulique des laitiers de haut fourneau.
Industr. Ital. Cemento (oct., nov. 1951), n°s 10, 11, 232-7, 256-68.
- (10) PINAULT (R.) : Etude physico-chimique des laitiers de cimenterie.
Thèse du Conservatoire National des Arts et Métiers (1949).
- (11) EITEL (W.) : The Physical Chemistry of Silicates.
The University of Chicago Press (1954), E II, 14, 1403 - D III, 196, 1261.
MALQUORI (G.) et coll. : loc. cit. (9).
- (12) VENUAT (M.) : Précis de statistique.
Public. Techn. du C.E.R.I.L.H., n° 102.
- (13) MOREY (G.W.) :
J. Am. Ceram. Soc., 13, 714-24 (1930).
- (14) KEIL (F.) et LOCHER (F.W.) : *Zem. Kalk Gyps, Dtsch.*, 6, 245-53 (juin 1958).
- (15) SAFFORD (H.W.) et SILVERMAN (A.) : Alumina-Silica relationship in glass.
J. Am. Ceram. Soc., 30, 7, 203-211 (1947).
- (16) GILARD (P.) : Traité de physico-chimie des silicates. Tome II : Le Verre, p. 35.
Les Etudes des Composés siliceux, Bruxelles.
- (17) LONGUET (P.) et BURGLIN (L.) : *Public. Techn. du C.E.R.I.L.H.*, n° 69.
Extrait de la *Rev. des Matér. de Constr.*, n° 474 (mars 1955).
- (18) BATES (R.G.) : *J. Research Natl. Bur. Stand.*, 47, 127 (1951).
- (19) VAN WAZER (J.R.) : Phosphorus and its Compounds. Vol. I : Chemistry.
Interscience publishers, Inc., N.Y. (1958).
- (20) OWE BERG (T.G.) : On the physics of aqueous solutions.
Norrköping (1953), pp. 29-35.
- (21) HUHTI (A.L.) et GARTAGANIS (P.H.) : *Can. J. Chem.*, 34, 785-797 (1956).
- (22) PASCAL (P.) : Traité de Chimie Minérale.
Masson, 1932.
- (23) JARY (R.) : Contribution à l'étude physico-chimique des phosphates de sodium, potassium et de silicium.
Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris en 1954, p. 51.
- (24) CABANNES-OTT (Me C.) : Sur la constitution de quelques oxydes métalliques hydratés.
Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris (1958).
- (25) TRAVERS (A.) et PERRON (C.) : Contribution à l'étude des orthophosphates simples et doubles des métaux.
Ann. Chim., 10, 1, 318 (1924).
- (26) PAFFENBARGER (G.C.), SCHOONOVER (I.G.), SOUDER (W.) : Dental Silicate Cements : Physical and Chemical properties and a specification.
J. Am. Dent. Ass., 25-32, 87 (janv. 1938).
- (27) EVANS (U.R.), MA. Sc. D. : Précis de corrosion.
Dunod (1952).
- (28) BOUVIER D'YVOIRE (F.) : Contribution à l'étude des phosphates d'aluminium et de fer trivalent.
Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris (1961).
- (29) PIMENTEL (G.C.), Mc SLELLAN (A.L.) : The hydrogen Bond, pp. 77 et 83.
W.H. Freeman and Company, San Francisco and London (1960).
- (30) WARREN (B.E.), KRUTTER (H.), MORNINGSTAR (O.) : *J. Am. Ceram. Soc.*, 19, 7, 202-206 (1936).
- (31) ROSE (A.J.) et BARRAUD (J.) : Focalisation ponctuelle d'un faisceau de rayons X.
Bull. Soc. Franç. Miner. Crist., LXXVIII, 449-460 (1955).
- (32) ZACHARIASEN (W.) :
J. Amer. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
- (33) MOISSAN (H.) : Traité de Chimie générale. Tome IV : Métaux (1905).
- (34) CAGLIOTI (V.) :
Atti. V. Congr. Chim. pura applicata, Rome 1935. Part. 1, 310-20 (1936).
- (35) TRAVERS (A.) et PERRON (C.) :
Annales de Chimie, p. 332 (1924).
- (36) STRADA (M.) :
Gazz. Chem. Ital., 64, 653-62 (1934).
- (37) HUMMEL (F.A.) :
J. Amer. Ceram. Soc., 32, 320-6 (1949).
- (38) JAMESON (R.F.) et SALMON (J.E.) :
Journ. Chem. Soc., 4013-17 (1954).
- (39) ERLIENMEYER (E.) :
Liebig. Ann. Chem., 194, 176-201 (1878).
- (40) MANLY (L.) :
The Am. Min., 35, p. 108 et suiv. (1950).
- (41) KIRIYAMA (R.) et SAKURAI (K.) :
X-Rays, 5, 85-8 (1949).
- (42) ZUR STRASSEN (H.) : Über die Chemische Beschaffenheit der Hydratations produkte des Zements.
Zement und Beton, n° 16, juillet 1959.

RÉSUMÉ

L'objet du travail est double :

— apporter une contribution à la recherche de nouveaux liants et à la connaissance de leur mécanisme de prise, sachant qu'ils sont gâchés avec une solution phosphorique et ne forment pas d'hydrates cristallisés ;

— mettre en évidence les propriétés de certains orthophosphates d'aluminium.

Parmi les corps simples, formant liant, il faut ranger, en plus de l'alumine et de la glucine hydratée déjà connues, l'acide borique pulvérulent, la boëhmite et l'hydrargillite calcinée à 700° C.

Se cimentent également l'aluminate de sodium et l'aluminate monocalcique, puis des silicates comme la fayalite, la géhlénite, l'anorthite. Se comportent d'une manière identique les laitiers basiques de haut fourneau, vitreux ou non, des verres silico-aluminocalcosodiques, pour les valeurs inférieures à 3 de la variable $\frac{\text{Si}^{4+}}{\text{Al}^{3+}}$, et des verres comprenant du fluor et du phosphore en plus des éléments précédents.

L'expérimentation a porté aussi, sans résultat d'ailleurs, sur d'autres orthosilicates et sur des minéraux présentant une structure à base d'anneaux, de chaînes ou de feuillettes de tétraèdres SiO_4 . Elle a permis cependant de montrer que l'aptitude des silicates cristallisés à faire prise ne s'observe que pour ceux dont la structure est formée de tétraèdres, soit indépendants, soit liés par un sommet, ou d'un assemblage tridimensionnel, si toutefois les sites tétraédriques sont équi-partagés entre les atomes de silicium et d'aluminium.

La prise est conditionnée par le fait que le liant doit posséder une structure perméable aux protons de l'acide phosphorique, et libérer de plus, sous leur action, un nombre suffisant d'atomes comme Al^{3+} , Be^{2+} ...

Les propriétés des liants et celles de l'acide orthophosphorique étant décrites, l'étude des ciments pris est abordée. Elle repose sur l'hypothèse simplificatrice que le mélange, défini par le rapport r (en g.cm^{-3}) de la masse du liant au volume d'acide utilisés, peut être considéré comme un système acide + base. La quantité d'eau formée est mesurée par analyse thermogravimétrique.

Variable d'un ciment à l'autre, elle correspond cependant, en moyenne, à l'équivalent de 50 % des ions H^+ initiaux. Cette eau se comporte comme une eau liée, mais sa présence n'éclaire pas complètement le mécanisme de la prise. Elle contribue à maintenir le produit de la réaction chimique dans un état vitreux, puisque son élimination, qui se termine généralement vers 200° C au cours de la montée en température ($100^\circ \text{C.h}^{-1}$), favorise la cristallisation de phosphates de calcium, pour les liants contenant cet élément, ou celle de l'orthophosphate de bore, dans le cas de $\text{B}(\text{OH})_3$.

L'atome d'aluminium, de fer, de bore ou de béryllium, capable de se loger dans une cavité tétraédrique formée par les oxygènes, joue, par contre, un rôle fondamental.

D'une part, sa présence est nécessaire au développement de la phase vitreuse qui provoque la rigidification de la pâte de ciment, d'autre part, son effet se manifeste indirectement, puisque les ciments calcinés contiennent des composés comme AlPO_4 , FePO_4 , qui sont isostructuraux de la silice.

C'est pourquoi il peut être retenu que la prise résulte de la formation d'un assemblage désordonné de tétraèdres, facilitant l'établissement de liaisons hydrogène, et dans lequel les molécules d'eau peuvent prendre place. Cette hypothèse n'est pas contredite, au cours de l'étude du ciment d'alumine (variété hydrargillite) qui fait suite.

La cinétique de la réaction entre $\text{Al}(\text{OH})_3$ et l'acide phosphorique (31 N), pour $r = 2 \text{ g.cm}^{-3}$, est régie par la relation linéaire :

$$\text{H}^+ = a + tg \beta \cdot \log t \quad \text{avec } t \geq 1$$

qui lie le nombre d'ions H^+ consommés au temps t (a varie avec la valeur de r , et la pente de la droite avec la température absolue).

La thermogravimétrie de ce ciment pris fait ressortir l'existence d'un palier vers 160° C, marquant la fin du départ de l'eau de la réaction. Cette observation permet de déterminer le nombre d'ions H^+ consommés, en fonction de c , valeur numérique de la quantité d'hydrargillite introduite dans le mélange. La relation s'écrit :

$$\log \frac{\text{H}_0 + \text{H}^+}{\text{H}_0} = -tg \gamma \cdot c,$$

avec H_0 , nombre d'ions H^+ à l'origine. Elle est valable pour c compris entre 0 et c_1 , la borne supérieure prenant une valeur d'autant plus élevée que H_0 augmente. Quand $c_1 < c \leq 1$, elle présente une pente qui ne dépend plus de l'acidité initiale, et c'est dans ce domaine que se produit la prise du ciment.

Le corps vitreux qui se développe n'est pas modifié, tant qu'il n'est pas porté au-dessus de 100° C, température à laquelle il perd son eau et cristallise un mélange d'orthophosphates neutres d'aluminium, formes isotypes de celles de la silice.

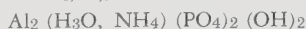
Suit l'exposé des résultats obtenus en cherchant à établir, par analyse de Fourier, la structure des ciments pris d'alumine et de glucine hydratées. Préparés avec l'acide 31 N, pour des rapports poudre/liquide respectivement égaux à 2, 0,6 g.cm^{-3} , ils contiennent les formations :



dont la composition a été déterminée par analyse thermogravimétrique.

Les résultats obtenus ne sont pas directement utilisables, particulièrement ceux concernant la coordination des atomes de P, Al, Be, par suite de l'impossibilité expérimentale où nous nous sommes trouvés d'explorer le maximum de l'espace réciproque. Les distances interatomiques, qui semblent plus sûres, permettent de supposer les atomes de Al ou Be, comme ceux de P, tétracoordonnés par les atomes d'oxygène. Cette hypothèse explique la vitrosité du produit de la réaction entre le liant et l'acide, et autorise le rapprochement du corps engendré dans le ciment d'alumine pris, de la forme métavariscite que présente le minéral de composition $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, qui existe aussi à l'état de variscite.

La dernière partie des recherches est consacrée à l'étude de différents phosphates d'aluminium. Il s'agit de :



dénommés H_3 et H_4 par F. Bouvier d'Yvoire.
composés dont l'existence ne semble pas avoir été signalée.

H_3 se déshydrate en donnant naissance à une forme nouvelle $\text{AlPO}_4\text{-C}$, déjà trouvée par F. Bouvier d'Yvoire. H_4 , comme les composés à base d'ammonium, se transforme en un mélange des formes classiques de AlPO_4 .

L'étude du comportement thermique des variscites et métavariscites de synthèse permet de montrer qu'elles engendrent par déshydratation les formes classiques de l'orthophosphate d'aluminium, lorsqu'elles retiennent des ions PO_4^{3-} . Dans le cas contraire, il apparaît des variétés $\text{AlPO}_4\text{-B}$ et A de

F. Bouvier d'Yvoire, analogues à celles qu'engendrent les deux formes du minéral $\text{AlPO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$, traitées dans les mêmes conditions.

Les clichés de R.X des différents phosphates ont été microphotométrés, pour servir de base au calcul de la fonction autoconvoluée de Patterson.

Les distances interatomiques de la variscite confirment son isotypie avec la scorodite $\text{FeAsO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$, qui est constituée par un assemblage de PO_4 et d'octaèdres $\text{AlO}_4(\text{OH}_2)_2$.

Celles de la métavariscite ne contredisent pas l'hypothèse suivant laquelle le minéral présenterait une structure en feuillets où les atomes d'aluminium seraient tétracoordonnés par des oxygènes.

Elles autorisent enfin le rapprochement des deux orthophosphates contenant l'ion ammonium de la variscite, et permettent de supposer une structure tridimensionnelle analogue à celle des formes classiques aux variétés nouvelles de AlPO_4 anhydre.

En conclusion, nous retiendrons que la recherche des matières minérales se cimentant sous l'action de l'acide orthophosphorique, sans l'apparition de composés cristallisés, a permis de dégager les règles essentielles auxquelles elles doivent satisfaire. De même, l'étude de la réaction chimique de prise nous a conduit à formuler une hypothèse sur la structure du produit vitreux formé, qui, dans le cas du ciment d'alumine, pourrait expliquer le dimorphisme du minéral de composition $\text{AlPO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

“Théories modernes du volcanisme”

Vu et approuvé :

Paris, le 18 avril 1963.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MARC ZAMANSKY.

Vu

et Permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

JEAN ROCHE.

IMPRIMERIE CENTRALE
DE L'ARTOIS - ARRAS
2, rue Sainte-Marguerite
